

TESIS CARRERA DE LICENCIATURA EN FÍSICA

**HACES MOLECULARES SUPERSÓNICOS EN
PROCESOS DE SEPARACIÓN ISOTÓPICA**

Gabriel De Simone
Licenciando

Dr. Javier Daniel Fuhr
Director

Miembros del Jurado
Dra. R. Della Picca (Instituto Balseiro)

Diciembre de 2018

Interacción de la Radiación con la Materia – Centro Atómico
Bariloche

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

A mi familia

Índice de símbolos

XF_6	Molécula octaédrica genérica
X	Átomo de elemento químico genérico
θ_0	Ángulo de equilibrio enlaces X-F perpendiculares
r_0	Distancia de equilibrio enlaces X-F
$\vec{\epsilon}$	Vector posición de equilibrio de un átomo en la molécula de XF_6
$\vec{r}_{\vec{\epsilon}}$	Vector posición del átomo cuya posición de equilibrio es $\vec{\epsilon}$
ν_i	Frecuencia de un conjunto de modos normales de vibración degenerados
N	Número de moléculas en el sistema
V	Volumen de la región de simulación
T	Temperatura macroscópica
P	Presión macroscópica
ρ	Densidad de masa
λ_B	Longitud de onda térmica de De Broglie
\hbar	Constante de Planck dividida por 2π
k_B	Constante de Boltzmann
m	Masa de la molécula de XF_6
m_F	Masa del átomo de flúor
m_S	Masa del átomo de azufre
DM	Dinámica molecular
m_i	Masa de la partícula i
\vec{a}_i	Aceleración de la partícula i
\vec{f}_i	Fuerza sobre la partícula i
x	Distancia entre átomos de F de moléculas distintas
d_{X-X}	Distancia entre átomos de X
LJ	Potencial tipo Leonard Jones
U_{inter}	Potencial interatómico entre átomos de F
σ	Distancia finita a la que se anula el potencial de LJ
ϵ	Profundidad del pozo de potencial de LJ
x_{min}	Posición del mínimo de LJ
U_{intra}	Potencial intramolecular
K_r	Constante de fuerza asociada al estiramiento de enlaces X-F

- K_θ Constante de fuerza asociada a deformaciones angulares F-X-F
 K_{rr} Constante asociada al potencial intramolecular propuesto
 $K_{r\theta}$ Constante asociada al potencial intramolecular propuesto
 $K_{\theta\theta}$ Constante asociada al potencial intramolecular propuesto
 N_p Número de átomos en el sistema
 v Magnitud de un vector velocidad genérico
 \vec{v}_i Velocidad de la partícula i
 \vec{r}_i Posición de la partícula i
 t Instante de tiempo genérico
 Δt Separación temporal entre instantes
 \mathcal{P} Presión instantánea durante simulación
 \mathcal{T} Temperatura instantánea durante simulación
 E Energía total del sistema de partículas; suma de todas las energías cinéticas y potenciales
NVE *ensemble* microcanónico
NVT *ensemble* canónico
NPT *ensemble* isotérmico-isobárico
 M_s Masa efectiva termostato de Nosé-Hoover
 s Variable dinámica auxiliar termostato de Nosé-Hoover
 L Lagrangiano del sistema de partículas
 L' Lagrangiano del sistema extendido asociado al termostato de Nosé-Hoover
 $D_{l\vec{\epsilon},k\vec{\epsilon}'}$ Componente genérica de la matriz dinámica
 $M_{\vec{\epsilon}}$ Masa del átomo cuya posición de equilibrio está dada por $\vec{\epsilon}$
 $u_k(\vec{\epsilon})$ Apartamiento del equilibrio en la coordenada k del átomo cuya posición de equilibrio es $\vec{\epsilon}$
FACV Función de auto-correlación de la velocidad
 $F(\omega)$ Transformada de Fourier de FACV
 ω_I Frecuencia angular del I -ésimo modo normal
 c_p Calor específico a presión constante
 h Entalpía por mol de sustancia
 D Coeficiente de difusión
exp Resultados experimentales
 r_j Radio interior de un casquete
 r Radio medido desde el centro de la región de simulación
 Δr Espesor radial uniforme de los casquetes
 v_r Módulo de la velocidad radial de expansión
 ρ_r Densidad de masa en función del radio
 T_r Temperatura en función del radio
 N_r Número de átomos en función del radio

d_r Proporción de dímeros como función del radio

D_2 Número de dímeros en función del radio

M Número de moléculas en función del radio

t_r Proporción de trímeros como función del radio

Índice de contenidos

Índice de símbolos	v
Índice de contenidos	ix
Índice de figuras	xi
Índice de tablas	xv
Resumen	xvii
Abstract	xix
1. Introducción	1
2. Modelo teórico	5
2.1. Molécula octaédrica XF_6	5
2.2. Potenciales de interacción	7
2.2.1. Potencial intermolecular	8
2.2.2. Potencial intramolecular	11
2.3. Teoría cinética de gases	13
2.4. Dinámica molecular	14
3. Optimización del potencial intramolecular	19
3.1. Matriz dinámica y cálculo de modos normales	19
3.2. Parámetros óptimos de ajuste	21
3.3. Verificación de autoconsistencia	23
4. Validación de potenciales	27
4.1. Cálculo de propiedades termodinámicas	27
4.1.1. Simulaciones de DM de estados de una fase	28
4.1.2. Cálculo de coeficientes de transporte	29
4.2. Resultados	29
4.2.1. Propiedades de equilibrio	30

4.2.2. Coeficientes de transporte	32
5. Expansión libre y formación de <i>clusters</i>	35
5.1. Proceso de expansión libre	35
5.2. Resultados	37
5.2.1. Sistema de 8000 moléculas	37
5.2.2. Sistema de 64000 moléculas	44
6. Conclusiones	51
Bibliografía	53
Agradecimientos	57

Índice de figuras

2.1. Representación de una molécula octaédrica de XF_6 . Las esferas representan los átomos que componen la molécula, unidas por los enlaces correspondientes. Se ha señalado con r_0 la distancia de equilibrio de los enlaces X-F y con θ_0 , el ángulo formado por dos enlaces X-F perpendiculares en equilibrio	6
2.2. Modos normales de vibración de una molécula de XF_6 . Las flechas indican los movimientos relativos de los átomos en cada modo. Se denotan con ν_i las frecuencias asociadas a cada conjunto de modos degenerados. Se ha señalado en cada caso la degeneración y la etiqueta correspondiente al efecto de las operaciones de simetría del grupo O_h	7
2.3. Esquema de las cuatro orientaciones relativas entre dos moléculas consideradas en los cálculos de primeros principios	10
2.4. Energía de interacción de dos moléculas en función de $d_{\text{S-S}}$ para cada una de las orientaciones consideradas, los puntos son los cálculos de primeros principios y las curvas los resultados del potencial ajustado . .	10
3.1. Función de auto-correlación de la velocidad normalizada en función del tiempo, para mil moléculas de SF_6 . El recuadro interior muestra la integral de la FACV normalizada	25
3.2. Módulo cuadrado de la transformada de Fourier de FACV normalizado respecto de su máximo en función de la frecuencia, para SF_6 . Se han señalado los picos correspondientes a las diferentes frecuencias obtenidas numéricamente, indexados de acuerdo con la Tabla 3.1	25
3.3. Módulo cuadrado de la transformada de Fourier de FACV normalizado respecto de su máximo en función de la frecuencia, para UF_6 . Se han señalado los picos correspondientes a las diferentes frecuencias obtenidas numéricamente, indexados de acuerdo con la Tabla 3.2	26

4.1.	P en función ρ para estados termodinámicos homogéneos con $T = 300$ K, sistema de moléculas de SF_6 . La línea representa resultados experimentales y los puntos corresponden a simulaciones de DM según el modelo de Olivet[9] y el modelo propuesto en este trabajo. El recuadro interior muestra un detalle del comportamiento a bajas densidades . . .	31
4.2.	Calor específico en función de la temperatura para $P = 1$ atm. La línea representa resultados experimentales[26] y los puntos corresponden a simulaciones de DM según el modelo propuesto en este trabajo. Las incertezas se estimaron a partir de realizar un ajuste polinómico de la entalpía y calcular su derivada	32
4.3.	Función de auto-correlación de la velocidad normalizada en función del tiempo, para temperaturas de 300 K y 900K. El recuadro interior muestra las respectivas integrales de las funciones de auto-correlación	33
4.4.	Coeficiente de difusión en función de la T para presión atmosférica. La línea representa resultados experimentales[29] y los puntos corresponden a predicciones de DM según el modelo de Olivet[9] y el modelo propuesto en este trabajo	34
5.1.	ρ_r en función de r , para distintos instantes desde el inicio de la expansión con $P = 7,2$ atm. El recuadro interior muestra la evolución temporal de la densidad en el origen para las distintas presiones con las que se trabajó	38
5.2.	$\rho_r r^2$ en función de r , para distintos instantes desde el inicio de la expansión con $P = 7,2$ atm. El recuadro interior muestra la evolución temporal de r^*	39
5.3.	v_r en función de r , para distintos instantes desde el inicio de la expansión con $P = 7,2$ atm. El recuadro interior muestra la evolución temporal de $v_r(r^*)$	40
5.4.	T_r en función de la distancia al origen de la región de simulación, para distintos tiempos de expansión con $P = 7,2$ atm. La flecha señala el sentido en el que se mueven las curvas con el tiempo	41
5.5.	Histogramas de los módulos de las velocidades de los átomos con $P = 7,2$ atm en (a) el instante inicial, (b) fuera del equilibrio comparados con la distribución de Maxwell-Boltzmann a la temperatura calculada en esas condiciones	42
5.6.	Proporción en dímeros en función del tiempo de expansión para $P = 7,2$ atm. La línea es el ajuste exponencial de los puntos obtenidos a partir de simulaciones de DM. El recuadro interior muestra la proporción de dímeros y trímeros final en función de la presión de equilibrio	43

5.7. Energía en función de d_{S-S} ; esquema de la formación de un dímero. Se ha señalado el potencial intermolecular con U . La flecha vertical indica la transición al estado ligado de energía E_{final} desde el estado de energía E_{inicial} , producida mediante la colisión con otra partícula	43
5.8. Densidad en función de la distancia al origen de la región de simulación, para distintos instantes desde el inicio de la expansión	44
5.9. v_r en función de la distancia al origen, para distintos tiempos de expansión. El recuadro interior muestra la evolución temporal de $v_r(r^*)$. . .	45
5.10. T_r en función de r , para distintos instantes desde el inicio de la expansión. La flecha señala el sentido en el que se mueven las curvas con el tiempo. No todas las curvas que se muestran han sido referenciadas; corresponden a saltos temporales de 100 ps desde $t = 0$ ps a $t = 1000$ ps	46
5.11. Histogramas de velocidades de los átomos en (a) el instante inicial, (b) fuera del equilibrio comparados con la distribución de Maxwell-Boltzmann a la temperatura correspondiente	46
5.12. Densidad en el origen en función del tiempo para simulaciones con 8 mil y 64 mil moléculas; la presión y temperatura de equilibrio eran idénticas. El recuadro interior muestra la evolución temporal de la temperatura en el origen para los mismos casos	47
5.13. (a) d_r , (b) t_r en función de r , para distintos tiempos de expansión. El recuadro interior en (b) muestra t_r en función de r para el instante inicial	49

Índice de tablas

2.1. Parámetros para los potenciales del modelo de Olivet[9] para SF ₆ , obtenidos a partir de ajustar datos experimentales de propiedades termodinámicas	11
3.1. Parámetros para el potencial intramolecular propuesto en este trabajo para SF ₆ . Se listan las frecuencias experimentales[18] y ajustadas asociadas a los diferentes modos, etiquetados según se muestra en la Figura 2.2	22
3.2. Parámetros para el potencial intramolecular propuesto en este trabajo para UF ₆ . Se listan las frecuencias experimentales [19] y ajustadas asociadas a los diferentes modos, etiquetados según se muestra en la Figura 2.2	23
4.1. Densidades de estados homogéneos de vapor y líquido sobre la isoterma de 300 K, en función de la presión. Se muestran resultados experimentales[25] y predicciones de DM según el modelo de Olivet[9] y el modelo propuesto en este trabajo	30
4.2. Coeficiente de difusión a diferentes temperaturas para presión atmosférica. Se muestran resultados experimentales[29] y predicciones de DM según el modelo de Olivet[9] y el modelo propuesto en este trabajo . . .	33

Resumen

Dada su importancia en algunos métodos de separación isotópica asistida por láser, se estudió el proceso de formación de *clusters* en la expansión de un sistema de moléculas del tipo XF_6 (SF_6 y UF_6). Abordando el estudio del sistema desde la mecánica clásica y dada la importancia que en los procesos de separación tiene el estado vibracional de las moléculas, se propuso un mejor potencial intramolecular que los encontrados en la bibliografía. Este se ajustó a partir de las frecuencias de vibración experimentales de las moléculas. Se empleó dinámica molecular para validar el modelo y estudiar procesos fuera del equilibrio termodinámico.

Se estudió la formación de *clusters* en la expansión libre de un gas de SF_6 . Se encontró que, al final de la expansión, sobrevive una proporción estable de *clusters*, que aumenta con la presión. Se vio que los *clusters* tendían a formarse en las regiones con menor temperatura y mayor densidad. Con sistemas de 8 mil y 64 mil moléculas se obtuvieron resultados indistinguibles; solo se modificó la duración de los tiempos de relajación y la incerteza estadística de las determinaciones. Si bien la teoría cinética de gases no incluye la formación de *clusters*, los resultados obtenidos para las distribuciones de velocidades coincidían con los esperados a partir de esta teoría.

Palabras clave: XF_6 , *CLUSTER*, EXPANSIÓN, POTENCIAL INTRAMOLECULAR

Abstract

Given its importance in some laser isotope separation methods, we studied cluster formation processes during the expansion of a XF_6 (SF_6 and UF_6) like molecule system. Using a classical mechanics approach and given the relevance of the molecular vibrational state in these separation processes, we present an improved intramolecular potential function compared to those found in previous works. We obtained the potential parameters from measured molecule vibration frequencies. In order to test the force field and to study non-equilibrium processes, we employed Molecular Dynamics.

We studied cluster formation during the free expansion of gaseous SF_6 . At the end of the expansion, we found that an amount of stable clusters had survived, which increased with pressure. We noticed that cluster formation was promoted in regions with lower temperature and higher density. Working with 8 thousand and 64 thousand molecule systems, we obtained identical results; only relaxation times and statistical uncertainty changed. Although clusters are not described in the frame of kinetic theory of gases, the obtained speed distributions agreed with those predicted by this theory.

Keywords: XF_6 , CLUSTER, EXPANSION, INTRAMOLECULAR, FORCE FIELD

Capítulo 1

Introducción

Se conoce como separación isotópica a un conjunto de técnicas mediante las que se produce la discriminación de las variedades isotópicas de un elemento. En general, se busca incrementar la concentración de un isótopo particular y este procedimiento se denomina enriquecimiento. La separación del uranio natural para la obtención de uranio enriquecido resulta una aplicación importante de estas técnicas, puesto que es fundamental en la fabricación de combustibles para las centrales nucleares.

Entre las técnicas principales de separación, puede mencionarse a aquellas consideradas como tradicionales y las basadas en la utilización de láseres. Las primeras incluyen los métodos de separación electromagnética, la difusión gaseosa y el efecto centrífugo [1]. Las técnicas de separación láser tienen numerosas ventajas respecto de las tradicionales, como alta selectividad en la separación del isótopo deseado, bajo consumo de energía y menor tiempo de encendido [2]. La implementación de alternativas de bajo costo a gran escala resulta necesaria para la producción de energía nuclear capaz de competir con la generación a partir de combustibles fósiles.

Las diferentes implementaciones existentes en el marco de las técnicas láser incluyen dos etapas básicas. En la primera, se hace una excitación selectiva de alguna variedad isotópica del elemento a enriquecer y en la segunda, ocurre la separación. Existen dos tipos de métodos de separación láser, los que se basan en la absorción resonante de radiación en transiciones atómicas y los que emplean procesos a nivel molecular. En los primeros, se utiliza el elemento a enriquecer en estado puro, y, en los otros, se emplea un gas formado por moléculas constituidas por este elemento. Los métodos basados en procesos moleculares incluyen varias técnicas entre las que se destaca la separación isotópica por condensación retardada asistida por láser. Conocida como SILARC por sus siglas en inglés, es considerada actualmente la alternativa más apropiada, de factible aplicación a escala industrial.

SILARC se basa en la incidencia de un láser sobre una mezcla de gases en expansión. La frecuencia del láser se sintoniza para excitar selectivamente la variedad isotópica

deseada. Si la temperatura es baja, debido a las interacciones de Van der Waals, las moléculas no excitadas forman grupos conocidos como *clusters* [2]. Para alcanzar el enfriamiento suficientemente, la expansión se hace adiabáticamente a través de una tobera convergente-divergente en régimen supersónico. Debido a su mayor masa, los *clusters* adquieren menores velocidades radiales y permanecen más tiempo cerca del eje de la tobera. En cambio, las moléculas excitadas por el laser no se agrupan y adquieren mayor velocidad radial. De este modo, ocurre una separación espacial de la especie deseada.

De acuerdo con lo mencionado, es de importancia estudiar la formación de *clusters* durante el proceso de expansión y describir adecuadamente el estado vibracional de las moléculas. En este trabajo se propone analizar el comportamiento de un gas de moléculas octaédricas del tipo XF_6 . Este tipo de moléculas constituyen el gas de uranio UF_6 que se utiliza en los procesos de separación láser molecular. En particular, se trabaja con un modelo atomístico que permite predecir las propiedades termodinámicas del gas y conocer las condiciones que favorecen la formación de *clusters*. En este trabajo, como primera aproximación, se investiga la expansión libre del gas desde el equilibrio. La herramienta principal en este estudio es la técnica de simulación computacional conocida como dinámica molecular. Esta técnica ha sido establecida como altamente eficaz para la caracterización de la dinámica de sistemas clásicos de muchos cuerpos interactuantes. Los resultados obtenidos, acompañados de la aplicación de la teoría cinética de gases, permiten comprender el comportamiento del sistema en diferentes condiciones. El objetivo de este proceso es conocer cuantitativamente la influencia de distintos parámetros y emplear esta información para el desarrollo de un modelo de la evolución temporal de las proporciones de los distintos tipos de *clusters*.

El presente trabajo se organiza en varios capítulos que se comentan brevemente a continuación.

En el **Capítulo 2** se describe el modelo empleado para el estudio del sistema de moléculas de XF_6 . Se define la notación, la forma de las interacciones que se consideran entre las partículas y se presentan algunos conceptos teóricos de importancia para el desarrollo posterior.

Se dedica el **Capítulo 3** a definir específicamente los parámetros de las interacciones intramoleculares. Se describe el método utilizado para ajustar los parámetros mencionados, empleando los modos normales de vibración de moléculas del tipo XF_6 , SF_6 y UF_6 . Finalmente, se realiza una verificación de autoconsistencia empleando técnicas de dinámica molecular.

En el **Capítulo 4** se muestra el método empleado para la obtención de propiedades termodinámicas a partir de simulaciones de dinámica molecular. Posteriormente, se comparan los resultados obtenidos con datos experimentales y con los correspondientes a otro potencial encontrado en la bibliografía.

El **Capítulo 5** está centrado en el análisis de la expansión libre de un sistema de moléculas de SF_6 . Se estudió el comportamiento del sistema en función del tiempo, se calcularon diferentes propiedades y se analizó la formación de *clusters*.

En el **Capítulo 6** se dan las conclusiones generales del trabajo.

Capítulo 2

Modelo teórico

La definición del modelo empleado resulta de fundamental importancia a la hora de encarar el análisis de un sistema físico específico. Conocer los alcances y limitaciones del mismo permite comprender e interpretar los resultados. Para atacar la problemática planteada en Introducción, se buscó describir y predecir el comportamiento de sistemas formados por moléculas octaédricas del tipo XF_6 , donde X representa algún elemento a especificar. Para ello, se consideró la dinámica de un conjunto de partículas puntuales interactuantes, dada por las ecuaciones de movimiento de la mecánica clásica. La evolución de este sistema está dada por la naturaleza de las interacciones que se consideren entre las partículas y las condiciones iniciales que se impongan. De este modo, la exactitud de los resultados obtenidos, depende de la capacidad de los potenciales de interacción para representar efectivamente el comportamiento del sistema físico. Las ecuaciones de movimiento se resolvieron computacionalmente empleando la técnica de dinámica molecular.

En este capítulo se define la notación con la que se trabaja y distintos parámetros útiles para el análisis que se realiza posteriormente. Se justifica el tratamiento clásico del sistema de moléculas y se proponen potenciales para sus interacciones. Se incluye una descripción breve de algunos aspectos de teoría cinética de gases y de la técnica de dinámica molecular.

2.1. Molécula octaédrica XF_6

La unidad fundamental del sistema considerado está dada por una molécula con simetría octaédrica de tipo XF_6 , como la que se muestra en la Figura 2.1. Se ha señalado la distancia de equilibrio r_0 de los enlaces X-F. Además, el ángulo formado por dos enlaces X-F perpendiculares en equilibrio θ_0 se toma de $\pi/2$, dada la simetría del sistema. Estos 12 ángulos en su conjunto se denominan ángulos F-X-F.

Para referencia futura, se introduce las posiciones de equilibrio de los átomos en

estas moléculas y la notación empleada para algunas cantidades. Considerando un sistema cartesiano con el átomo X en el origen y los otros sobre los ejes, se tiene que las posiciones de equilibrio \vec{e} están dadas por $\vec{e} = \vec{0}, \pm r_0 \hat{x}, \pm r_0 \hat{y}, \pm r_0 \hat{z}$. Con $\vec{r}_{\vec{e}}$ se indica la posición del átomo cuya posición de equilibrio está dada por \vec{e} . A su vez, $\vec{r}_{\vec{e}\vec{e}'} = \vec{r}_{\vec{e}} - \vec{r}_{\vec{e}'}$ y $r_{\vec{e}\vec{e}'} = |\vec{r}_{\vec{e}} - \vec{r}_{\vec{e}'}|$. Además se emplea $\theta_{\vec{e}\vec{e}'\vec{e}''}$ para el ángulo formado por $\vec{r}_{\vec{e}\vec{e}'}$ y $\vec{r}_{\vec{e}\vec{e}''}$.

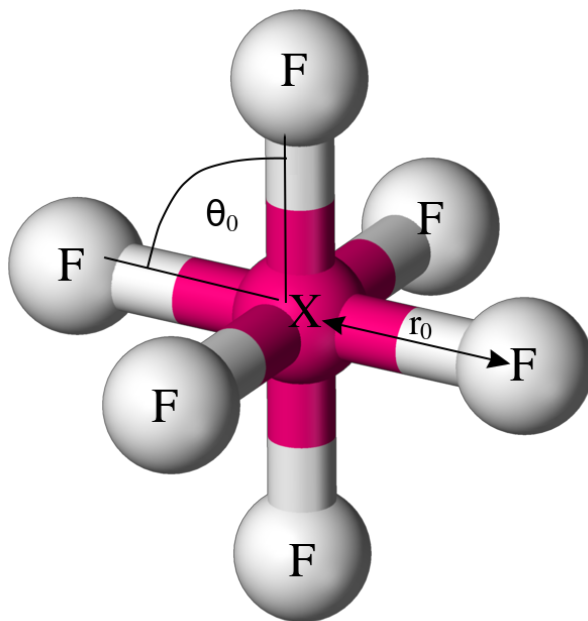


Figura 2.1: Representación de una molécula octaédrica de XF_6 . Las esferas representan los átomos que componen la molécula, unidas por los enlaces correspondientes. Se ha señalado con r_0 la distancia de equilibrio de los enlaces X-F y con θ_0 , el ángulo formado por dos enlaces X-F perpendiculares en equilibrio

Simetrías de la molécula

Una molécula que contiene n átomos tiene $3n$ grados de libertad que en conjunto describen los movimientos traslacionales, rotacionales y vibracionales del sistema. Por lo tanto, se tienen $3n$ modos normales de los cuales tres están relacionados a desplazamientos a lo largo de los ejes cartesianos y tres a movimientos rotacionales (para moléculas no lineales). Así, se tienen $3n-6$ modos normales de vibración que se clasifican de acuerdo con sus correspondientes simetrías.

Una simetría es una operación realizada sobre un objeto que lo deja en una configuración indistinguible de la original [3]. En moléculas, estas operaciones se llevan a cabo con respecto a elementos de simetría como ejes, planos o puntos específicos. Por ejemplo, se habla de rotaciones o reflexiones respecto de ciertos ejes o planos. Un conjunto de simetrías geométricas que mantiene constante un punto fijo se denomina grupo puntual. El conjunto de elementos de simetría que una molécula posee determina el grupo puntual al que pertenece. Para cada grupo puntual se elaboran tablas de carac-

terres que representan y resumen todas las simetrías del grupo. En el caso de moléculas octaédricas, el grupo puntual asociado se denomina O_h y poseen un centro de simetría dado por el átomo X. Estas moléculas tienen quince modos normales vibracionales que se etiquetan de acuerdo a cómo son afectados por las diferentes simetrías del grupo; los modos degenerados poseen la misma etiqueta. La Figura 2.2 muestra los modos de vibración de una molécula genérica de XF_6 ; en el caso degenerado solo se muestra un modo. Se indica la degeneración de cada modo y la etiqueta correspondiente. Si bien el estudio del significado de estas etiquetas y cómo se realiza su asignación escapa al objetivo de este trabajo, se aclara que las letras A, E y T indican simple, doble y triple degeneración, respectivamente. La frecuencia de cada conjunto de modos degenerados se identifica con ν_i .

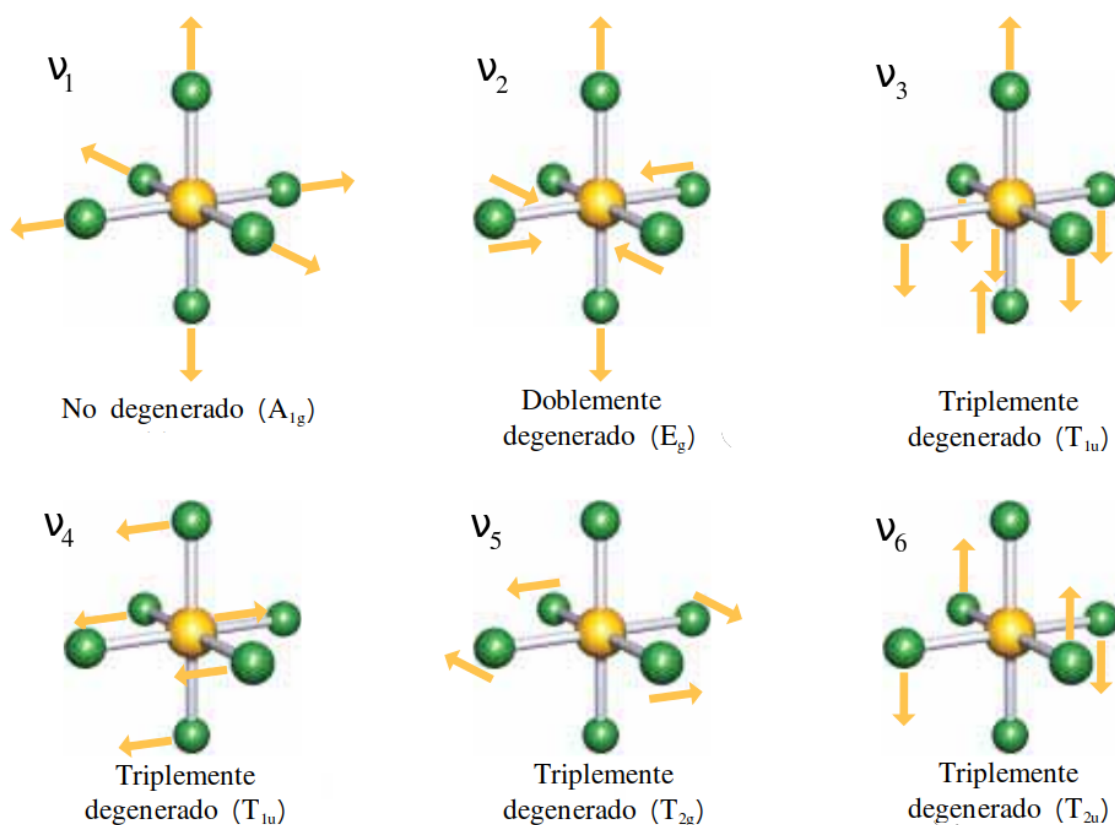


Figura 2.2: Modos normales de vibración de una molécula de XF_6 . Las flechas indican los movimientos relativos de los átomos en cada modo. Se denotan con ν_i las frecuencias asociadas a cada conjunto de modos degenerados. Se ha señalado en cada caso la degeneración y la etiqueta correspondiente al efecto de las operaciones de simetría del grupo O_h

2.2. Potenciales de interacción

El sistema en consideración consiste de un conjunto de N moléculas de XF_6 encerradas en una caja de volumen V . Para que cada átomo pueda ser considerado una partícula clásica con posición y momento bien definidos, las condiciones de temperatura

T y densidad de moléculas deben ser tales que sus paquetes de onda tengan una extensión pequeña comparada con las distancias características intermoleculares $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ e interatómicas r_0 . Si se considera que el tamaño asociado a los paquetes de onda para moléculas λ_B y átomos λ_{B_0} está dado por la longitud de onda térmica de De Broglie, deben darse las siguientes condiciones [4]:

$$\lambda_B = \frac{\hbar}{\sqrt{2mk_BT}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}, \quad (2.1)$$

$$\lambda_{B_0} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_X k_BT}} \ll r_0, \quad (2.2)$$

donde \hbar es la constante de Planck dividida por 2π y k_B es la constante de Boltzmann. m es la masa de la molécula de XF_6 y m_X , la masa del átomo de X. Para evaluar estas desigualdades se emplearon las condiciones más restrictivas que se utilizan posteriormente en este trabajo. Estas corresponden a $T = 300$ K, $N/V = 6.10^{27} \text{ m}^{-3}$ junto con los parámetros de la molécula más liviana considerada SF_6 . Para esta molécula $m = 2,4 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$ y $r_0 = 1,565 \text{ \AA}$; además $m_F = 3,1 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$. De este modo, se obtuvo $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} / \lambda_B \approx 230$, y, $r_0 / \lambda_{B_0} \approx 24$. A partir de estas consideraciones, se decidió tratar a cada átomo como una partícula clásica distinguible.

En este marco, se buscó resolver el siguiente sistema de ecuaciones, dado por las leyes de movimiento de Newton [5]:

$$m_i \vec{a}_i = \vec{f}_i, \quad (2.3)$$

donde m_i es la masa del átomo i , \vec{a}_i es su aceleración y \vec{f}_i es la fuerza sobre él, derivada a partir de potenciales efectivos de interacción. Estos potenciales representan la energía del sistema para posiciones fijas de los núcleos atómicos; incluye todas las interacciones entre núcleos y electrones.

Los potenciales de interacción pueden derivarse a partir de estudios teóricos o experimentales y se complejizan a medida que entran en consideración más mecanismos; la decisión de cuál utilizar depende de los fenómenos que se busque estudiar. En esta sección se presentan los potenciales propuestos en este trabajo para las interacciones inter e intramoleculares.

Cabe señalar que el enfoque clásico adoptado para la dinámica no permite describir la cuantización de los modos de vibración.

2.2.1. Potencial intermolecular

Para la representación de las interacciones intermoleculares, se consideraron potenciales de pares; entre dos moléculas de XF_6 solo interaccionaban los átomos de F

mediante potenciales tipo Lennard-Jones¹ (LJ). Siguiendo las propuestas que se encuentran en la bibliografía[6], las interacciones que involucran a los átomos centrales de las moléculas se suponen incluidas en los parámetros de interacción F-F. La forma funcional del potencial de Lennard-Jones U_{inter} entre dos átomos de F está dada por la siguiente expresión[5]:

$$U_{inter} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

donde σ es la distancia finita a la que se anula el potencial de LJ, ϵ es la profundidad del pozo de potencial y x la distancia interatómica entre átomos de F de moléculas distintas. La distancia a la que el potencial alcanza el mínimo es $x_{min} = 2^{1/6}\sigma$.

Los parámetros del potencial de LJ pueden ajustarse para reproducir datos experimentales o cálculos cuánticos de primeros principios. Este último método se utilizó para derivar previamente el potencial que se emplea en este trabajo. A diferencia de los que se encuentran en la bibliografía, presenta la ventaja de no estar asociado a condiciones experimentales específicas.

El proceso de derivación de los parámetros del potencial consistió en calcular la energía de interacción de dos moléculas en función de la distancia intermolecular (dadas por las distancias entre centros X-X) d_{X-X} para cuatro orientaciones moleculares relativas distintas. Estos cálculos se realizaron con el código NWChem[7], y se utilizó la aproximación post-Hartree-Fock denominada MP2, que mejora el cálculo Hartree-Fock agregando correlaciones por medio de perturbaciones a segundo orden. Para el desarrollo de las funciones de onda, se usó la base cc-pVTZ, desarrollada por Dunning[8]. Luego, se realizó un ajuste de estos cálculos empleando el potencial intermolecular propuesto, de modo de encontrar σ y ϵ óptimos para la interacción F-F. Se construyó una función dada por la suma de los cuadrados de las diferencias entre cada cálculo de primeros principios y el resultado del potencial para la misma configuración. Esa función se minimizó para encontrar los parámetros óptimos. Se trabajó con SF₆ dado que existe gran disponibilidad de datos experimentales que permiten la validación de los potenciales propuestos.

La Figura 2.3 muestra un esquema de las cuatro orientaciones relativas entre dos moléculas consideradas en los cálculos de primeros principios. Estas se han etiquetado con Top, xy , D_{2d} y D_{3d} para distinguirlas; cada una produce valores de energía de interacción diferentes en función de la distancia. En la Figura 2.4 se muestra la energía de interacción de dos moléculas en función de la distancia intermolecular para cada una de las orientaciones consideradas. Los puntos corresponden a los cálculos de primeros principios y las curvas son los resultados del potencial intermolecular ajus-

¹Para el potencial intermolecular no se consideraron las interacciones entre átomos pertenecientes a una misma molécula. Estas se incluyeron en el potencial intramolecular que se presenta posteriormente

tado. Los valores obtenidos para los parámetros fueron $\sigma = 2,8390 \text{ \AA}$ y $\epsilon = 0,1433 \text{ kcal/mol}$. Como se muestra en la siguiente sección, estos son del mismo orden que los encontrados en la bibliografía. Se observa que las curvas describen adecuadamente el comportamiento en función de la distancia y el orden relativo de las energías para las diferentes orientaciones.

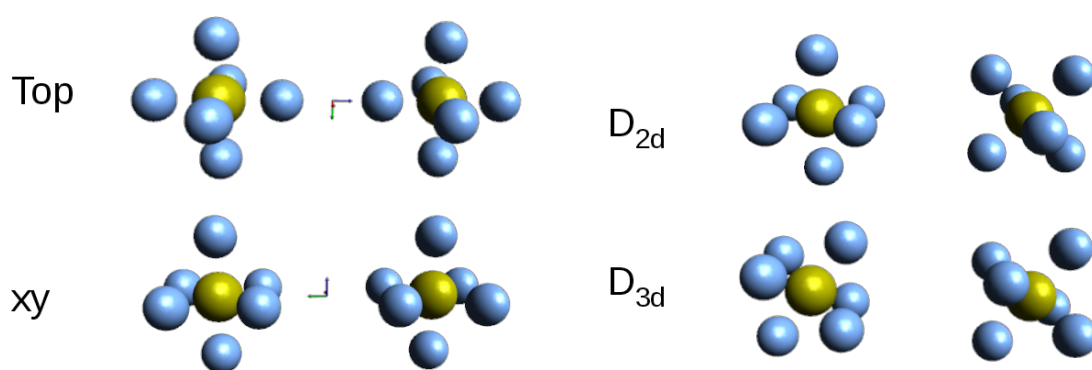


Figura 2.3: Esquema de las cuatro orientaciones relativas entre dos moléculas consideradas en los cálculos de primeros principios

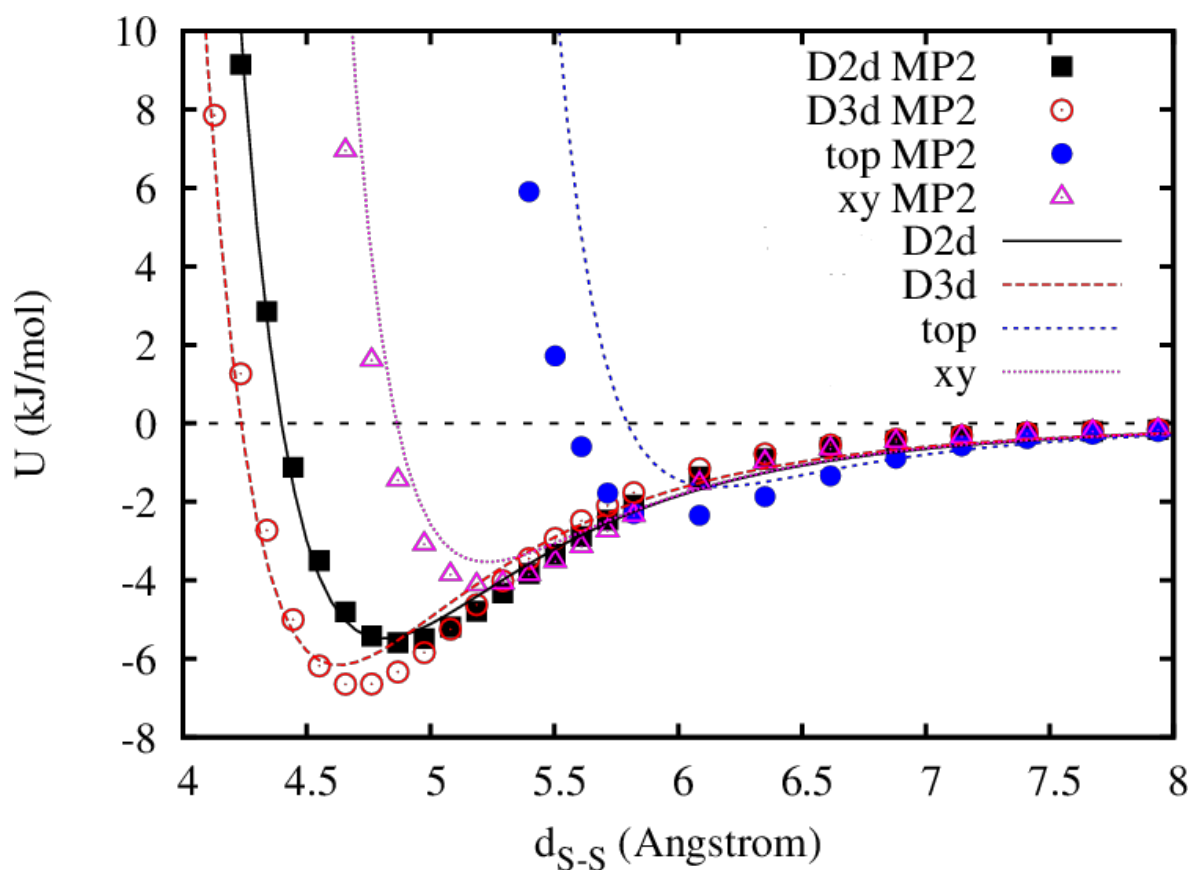


Figura 2.4: Energía de interacción de dos moléculas en función de d_{S-S} para cada una de las orientaciones consideradas, los puntos son los cálculos de primeros principios y las curvas los resultados del potencial ajustado

2.2.2. Potencial intramolecular

En general, en los cálculos de dinámica molecular encontrados en la literatura para moléculas octaédricas de tipo XF_6 , se emplean modelos de moléculas rígidas y el análisis se limita al uso de distintos tipos de potenciales intermoleculares. Debido a que en este trabajo se buscaba describir el estado vibracional de las moléculas, se requería emplear potenciales para las interacciones intramoleculares. Un antecedente de esto se encuentra en el artículo de Olivet[9] para SF_6 , que también emplea interacciones F-F tipo LJ para la parte intermolecular. Allí se consideran potenciales armónicos para las distintas deformaciones. Se incluyen 6 términos de estiramiento de los enlaces S-F y 12 deformaciones angulares, una para cada ángulo F-S-F. De este modo el potencial intramolecular U_{intra}^{Olivet} se escribe:

$$U_{intra}^{Olivet} = \sum_1^N \left[\sum_{\vec{\epsilon} \neq \vec{0}} K_r (r_{\vec{\epsilon}\vec{0}} - r_0)^2 + \sum_{\vec{\epsilon}\vec{\epsilon}'} \frac{K_\theta}{2} (\theta_{\vec{\epsilon}\vec{0}\vec{\epsilon}'} - \theta_0)^2 |\hat{\epsilon} \times \hat{\epsilon}'| \right], \quad (2.5)$$

donde K_r y K_θ son las constantes de fuerza del potencial. Los índices de las sumas se mueven sobre las posiciones de equilibrio de los átomos en la molécula y el factor $1/2$ se agrega para evitar doble conteo. El producto vectorial en la suma doble se coloca para añadir este término solo cuando los enlaces involucrados forman un ángulo recto en equilibrio.

En el modelo de Olivet los parámetros de la parte intramolecular e intermolecular se obtienen a partir de ajustar datos experimentales de propiedades termodinámicas y de transporte del compuesto. Se toma $r_0 = 1,565 \text{ \AA}$ y $\theta_0 = \pi/2$. Para referencia futura, estos resultados se resumen en la Tabla 2.1 para SF_6 . Puede observarse que σ y ϵ para este modelo son muy aproximados a los empleados en este trabajo.

Enlaces S-F	K_r (kcal/mol \AA)	165,75
	$r_0(\text{\AA})$	1,565
Ángulos F-S-F	K_θ (kcal/mol)	73,46
	θ_0	$\pi/2$
F-F Lennard-Jones	$\sigma(\text{\AA})$	2,769
	ϵ (kcal/mol)	0.1453

Tabla 2.1: Parámetros para los potenciales del modelo de Olivet[9] para SF_6 , obtenidos a partir de ajustar datos experimentales de propiedades termodinámicas

Como se muestra en el Capítulo 3, el potencial intramolecular presentado no permite describir adecuadamente los modos vibracionales de una molécula de XF_6 . Dado que estos tienen especial importancia en el proceso de separación isotópica con láser, se buscó proponer un potencial más general que permitiera describirlos. Se agregaron

términos que contienen productos de las desviaciones de las coordenada respecto del equilibrio, de manera de considerar interacciones adicionales a las del modelo de Olivet.

Asociado a cada ángulo F-X-F, se agregó un término que vincula las desviaciones de los enlaces que determinan $\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'}$, respecto de sus posiciones de equilibrio:

$$K_{rr}(r_{\vec{e}\vec{0}} - r_0)(r_{\vec{e}'\vec{0}} - r_0), \quad (2.6)$$

donde K_{rr} es la constante de fuerza asociada. También se adicionó un término vinculando las desviaciones de los enlaces que determinan el ángulo y la del ángulo mismo:

$$K_{r\theta}(\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'} - \theta_0)[(r_{\vec{e}'\vec{0}} - r_0) + (r_{\vec{e}\vec{0}} - r_0)], \quad (2.7)$$

donde $K_{r\theta}$ es la constante de fuerza para esta contribución.

Además, se agregaron términos que relacionaban desviaciones angulares de ángulos determinados por los enlaces que formaban cada octante de la molécula:

$$K_{\theta\theta}[(\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'} - \theta_0)(\theta_{\vec{e}'\vec{0}\vec{e}''} - \theta_0) + (\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'} - \theta_0)(\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}''} - \theta_0) + (\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}''} - \theta_0)(\theta_{\vec{e}'\vec{0}\vec{e}''} - \theta_0)], \quad (2.8)$$

donde $K_{\theta\theta}$ es una constante asociada a esta contribución al potencial intramolecular.

El potencial intramolecular completo se escribe de la siguiente manera²; para abreviar, no se coloca la suma sobre las diferentes moléculas:

$$\begin{aligned} U_{intra} = & \sum_{\vec{e} \neq \vec{0}} K_r (r_{\vec{e}\vec{0}} - r_0)^2 + \sum_{\vec{e}\vec{e}'} \left\{ \frac{K_\theta}{2} (\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'} - \theta_0)^2 + \frac{K_{rr}}{2} (r_{\vec{e}\vec{0}} - r_0)(r_{\vec{e}'\vec{0}} - r_0) + \right. \\ & \left. \frac{K_{r\theta}}{2} (\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'} - \theta_0)[(r_{\vec{e}'\vec{0}} - r_0) + (r_{\vec{e}\vec{0}} - r_0)] \right\} |\hat{e} \times \hat{e}'| + \\ & \sum_{\vec{e}\vec{e}'\vec{e}''} \frac{K_{\theta\theta}}{6} [(\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'} - \theta_0)(\theta_{\vec{e}'\vec{0}\vec{e}''} - \theta_0) + (\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'} - \theta_0)(\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}''} - \theta_0) + (\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}''} - \theta_0)(\theta_{\vec{e}'\vec{0}\vec{e}''} - \theta_0)] |\hat{e} \cdot (\hat{e}' \times \hat{e}'')|. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Como se ve en la Ecuación 2.9, el potencial intramolecular propuesto tiene tres parámetros adicionales respecto del modelo de Olivet^[9] K_{rr} , $K_{r\theta}$ y $K_{\theta\theta}$. Nuevamente los índices de las sumas se mueven sobre las posiciones de equilibrio de los átomos. Los factores 1/2 y 1/6 se colocan para contar una sola vez cada término. El producto mixto en la suma triple se utiliza para añadir este término solo cuando los enlaces involucrados forman un octante en equilibrio.

En el capítulo siguiente, se realiza un ajuste de los parámetros de este potencial a partir de las frecuencias de los modos de vibración para dos moléculas del tipo XF_6 : SF_6 y UF_6 .

²Solo se consideraron estos posibles términos adicionales debido a que se encontraban implementados en el software que se utiliza para las simulaciones computacionales asociadas al estudio del comportamiento del sistema.

2.3. Teoría cinética de gases

En esta sección se introducen algunos conceptos de teoría cinética de gases que serán de importancia en el trabajo subsiguiente. Si bien esta teoría se aplica a sistemas diluidos en los que moléculas de una sola especie interactúan mediante colisiones binarias, motiva la forma en la que deben definirse las propiedades termodinámicas desde un enfoque atomístico. Además, resulta un límite válido para los sistemas con partículas interactuantes y permite comprender de manera más adecuada su comportamiento.

La teoría cinética de gases describe un gas clásico como un número muy grande de moléculas encerradas en una caja de volumen dado. La densidad es lo suficientemente baja como para que pueda considerarse que las partículas interactúan entre sí únicamente mediante choques elásticos binarios. También se supone que no se presentan efectos relativistas.

En este enfoque no se considera el movimiento individual de cada partícula, sino que se hace un tratamiento estadístico de las mismas, utilizando su función de distribución en el espacio de fases. Esta función de distribución está dada por la ecuación de transporte de Boltzmann cuya solución independiente del tiempo da la función de distribución de equilibrio f_0 . En ausencia de campos externos, f_0 no depende de las posiciones de las partículas y se denomina distribución de Maxwell-Boltzmann. De este modo, la fracción de partículas en un elemento del espacio de velocidades d^3v , centrado en un vector velocidad de magnitud v está dada por[4]:

$$f_0(v)d^3v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d^3v, \quad (2.10)$$

donde m es la masa de la molécula. La expresión anterior de la distribución de Maxwell-Boltzmann resulta válida cuando el momento lineal medio del sistema es nulo. Si se tiene en cuenta la simetría esférica del problema, puede integrarse en ángulo sólido para obtener la distribución de probabilidad de los módulos de las velocidades f'_0 :

$$f'_0(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv. \quad (2.11)$$

Utilizando esta distribución puede calcularse el valor promedio $\langle v^2 \rangle$, de donde se obtiene una definición atomística para la temperatura termodinámica:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum_i^N \vec{v}_i^2}{N} = \frac{3k_B T}{m}, \quad (2.12)$$

donde \vec{v}_i es la velocidad de la molécula i .

2.4. Dinámica molecular

La dinámica molecular (DM) es una técnica de simulación por computadora en la que la evolución de un conjunto de partículas interactuantes es seguida mediante la integración numérica[10] de las Ecuaciones 2.3. La solución numérica del problema de muchos cuerpos interactuantes es la tarea de la dinámica molecular, y por lo tanto, será la herramienta empleada en este trabajo para el análisis del comportamiento del sistema en estudio.

La integración de las ecuaciones de movimiento antes presentadas puede realizarse empleando una variedad de algoritmos. El procedimiento consiste en utilizar las posiciones y velocidades en un instante t dado para encontrar las correspondientes a un instante posterior $t + \Delta t$. La separación temporal Δt entre los instantes mencionados se denomina paso de tiempo. Cuando se obtiene el nuevo conjunto de velocidades y posiciones se dice que se ha realizado un paso de integración. De este modo, el producto del número de pasos de integración y del paso temporal determinan el tiempo durante el que el sistema evoluciona. Uno de los algoritmos de integración más empleados es el denominado Verlet velocidad; para cada partícula se escribe [5]:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{a}_i(t)\Delta t^2}{2}, \quad (2.13)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t)}{2}\Delta t, \quad (2.14)$$

donde $\vec{r}_i(t)$ es la posición de la partícula i en el instante t . El error local en el cálculo de la posición es proporcional a $(\Delta t)^4$ y en la velocidad, a $(\Delta t)^2$.

Debido a que las capacidades de cómputo son finitas, los sistemas que pueden modelarse empleando esta técnica están constituidos por finitas partículas. La simulación se desarrolla generalmente en una caja (región de simulación) y la introducción de paredes rígidas genera que una parte de las partículas estén en condiciones muy diferentes a las que prevalecen en el interior. Para que un sistema finito pueda representar el comportamiento de una sustancia macroscópica de manera más adecuada, se emplean condiciones periódicas de contorno. Estas se basan en considerar infinitas copias idénticas de la región de simulación original; cuando una partícula escapa por un borde de la misma, reingresa por el opuesto.

Las propiedades termodinámicas de equilibrio más simples (tales como presión, temperatura y densidad) pueden calcularse durante simulaciones de DM. Estos cálculos proveen el vínculo entre la descripción macroscópica y el nivel microscópico. Dado que en las Ecuaciones 2.3 las fuerzas se derivan de potenciales dependientes de la posición, la energía es una cantidad conservada. Con un tamaño de región de simulación dado, el sistema evoluciona en condiciones de energía E , volumen V y número de

moléculas N constante (NVE). La DM corresponde a la evolución del sistema sobre una superficie de energía constante en el espacio de fases. Así, los promedios de cantidades termodinámicas en función del tiempo corresponden a los obtenidos en el *ensemble* microcanónico[11]. De acuerdo con esto, la forma usual de evaluar propiedades termodinámicas en una simulación de DM implica realizar un promedio de cantidades microscópicas instantáneas. Según lo mencionado en la Sección 2.3, la teoría cinética motiva la siguiente definición para la temperatura instantánea \mathcal{T} desde un enfoque atomístico[5]:

$$\mathcal{T} = \frac{\sum_i^{N_p} m_i \vec{v}_i^2}{3N_p k_B}, \quad (2.15)$$

donde N_p es el número de átomos en el sistema. La temperatura macroscópica T se obtiene promediando valores instantáneos. La presión instantánea microscópica \mathcal{P} , en ausencia de campos externos, puede ser definida apropiadamente como[12]:

$$\mathcal{P} = \frac{Nk_b\mathcal{T}}{V} + \frac{\sum_i^{N'_p} \vec{v}_i \cdot \vec{f}_i}{3V}, \quad (2.16)$$

donde N'_p es igual a N_p si se consideran paredes rígidas como condición de contorno. Cuando se utilizan condiciones de contorno periódicas, N'_p incluye las imágenes de átomos fuera de la región de simulación original. El primer término del lado derecho de la Ecuación 2.16 es la contribución cinética a la presión, mientras que el segundo representa la contribución residual proveniente de las interacciones. Nuevamente, la presión macroscópica P se obtiene a partir de realizar promedios de valores instantáneos a medida que avanza la simulación.

Para realizar la integración de la dinámica, debe elegirse un conjunto de condiciones iniciales. Cuando se trabaja con gases o líquidos, por simplicidad, se suele posicionar a las partículas en los sitios de redes periódicas de manera de cubrir toda la región de simulación. Típicamente, se usan redes cúbica simple o cúbica centrada en la cara. Para las velocidades suele emplearse alguna distribución cuya media sea cero, de manera que el sistema no adquiera un momento lineal global.

Debido a las condiciones iniciales comentadas, cuando se inicia una simulación, el sistema se encuentra en una configuración ordenada y tarda un cierto número de pasos de integración en llegar al equilibrio. Dado que generalmente se busca trabajar en esta condición, la elección de la configuración inicial no influye en la estimación de cantidades³. Las propiedades termodinámicas que se pueden calcular a partir de DM relajan con diferentes velocidades. Este proceso se denomina equilibración y debe tenerse en cuenta al definir a partir de qué número de pasos comenzar a promediar resultados.

³Si bien en la introducción se mencionó que el sistema en estudio es un haz en expansión, como primera aproximación, en este trabajo, se investiga la expansión libre de un gas desde el equilibrio

En ciertos casos se requiere realizar simulaciones en condiciones de temperatura (y/o presión) constante. Pueden realizarse modificaciones a las ecuaciones de movimiento de manera que la evolución temporal del sistema corresponda al *ensemble* canónico (o NVT) o al *ensemble* isotérmico-isobárico (o NPT)[11]. En estos casos, las trayectorias individuales de las partículas no representan soluciones de las ecuaciones de Newton. Como se espera a partir de la mecánica estadística, los resultados obtenidos en los diferentes ensembles deben resultar coincidentes en promedio. Más adelante en el texto se comenta brevemente acerca de los métodos de control de temperatura y presión empleados en este trabajo.

Para llevar a cabo las simulaciones de dinámica molecular, se utilizó el software LAMMPS [13]. Este programa resuelve la dinámica de un sistema de partículas permitiendo gran variedad de opciones para los potenciales de interacción. Se encuentran implementados diversos métodos de control de presión y temperatura, distintos tipos de condiciones de borde y posibilidades de cálculo de diferentes propiedades termodinámicas.

Control de temperatura y presión

La mayoría de los sistemas intercambian energía con sus alrededores y en las simulaciones de DM usualmente se requiere fijar la temperatura. Debido a que la equivalencia entre los diferentes ensembles es válida en el límite termodinámico, no basta con trabajar en el *ensemble* microcanónico y se busca tomar explícitamente muestras del espacio de fases en el canónico.

Existen diferentes técnicas de distinta complejidad que pueden utilizarse para controlar temperatura. El método de *escaleo* de velocidades permite fijar la temperatura eficazmente pero no equivale a trabajar en el *ensemble* canónico y modifica fuertemente la trayectoria de las partículas. En el método de colisiones estocásticas, las velocidades de partículas seleccionadas aleatoriamente son ajustadas a valores generados a partir de la distribución de Maxwell-Boltzmann. Si bien este método permite trabajar según el *ensemble* canónico, las partículas no se mueven en trayectorias suaves. Las técnicas de sistema extendido, que se comentan posteriormente, introducen un foco calorífico artificial acoplado con el sistema original. Estos metodos permiten trabajar en el *ensemble* NVT y generan trayectorias suaves para las partículas.

El método de sistema extendido más empleado es el denominado termostato de Nosé-Hoover[5]. Una nueva variable s es introducida en el langrangiano del sistema de manera equivalente a re-*escalar* la unidad de tiempo; además, nuevos términos son adicionados. De este modo, s relaciona el tiempo real t y un tiempo virtual t' mediante

$dt' = sdt$. El lagrangiano L' para este sistema extendido se escribe como:

$$L' = L + \frac{1}{2}M_s \left(\frac{ds}{dt'} \right)^2 - nk_B T \log(s), \quad (2.17)$$

donde L representa al lagrangiano ordinario del sistema de partículas. La masa efectiva M_s es el parámetro del termostato y n es el número de grados de libertad del sistema ($3N_p+1$). Puede probarse que empleando este lagrangiano la función de partición del sistema extendido es equivalente a la del original en el *ensemble* canónico[14]. M_s controla el acoplamiento entre el sistema original y el foco calorífico. Si es demasiado grande, el acoplamiento es pobre y la distribución canónica se obtiene para tiempos de simulación muy largos. En cambio, valores muy pequeños pueden causar oscilaciones de alta frecuencia en la temperatura. Por lo general, M_s se ajusta a partir de realizar pruebas en las condiciones de una simulación específica y tiene unidades de energía multiplicada por tiempo al cuadrado.

Pueden emplearse técnicas de sistema extendido para el control de la presión (barostato), modificando el volumen de la región de simulación. En el contexto de DM, esto se logra mediante un cambio isotrópico en el volumen, generado a partir de un *escaleo* de las coordenadas atómicas. Si esto se combina con el *escaleo* temporal introducido previamente, el tratamiento lagrangiano apropiado conduce a un desarrollo de la dinámica del sistema en el *ensemble* isotérmico-isobárico. De manera semejante a la expuesta para el termostato de Nosé-Hoover, las variables de *escaleo* son tratadas como variables dinámicas complementarias. Se introduce una nueva masa efectiva de acoplamiento asociada al control de la presión. En LAMMPS, estas masas efectivas se *re-escalean* de manera que tengan unidades de tiempo.

Capítulo 3

Optimización del potencial intramolecular

La definición de los potenciales que gobiernan el comportamiento de las partículas reviste especial importancia en el proceso de modelado. En el Capítulo 2, se realizó una propuesta para el potencial intramolecular dependiente de diversas constantes de fuerza para las que deben proveerse valores. Dado que la descripción del estado vibracional de las moléculas es de especial importancia en los procesos de separación láser, se determinaron las constantes mencionadas a partir de realizar ajustes de las frecuencias de los modos vibracionales presentados en la Sección 2.1.

En este capítulo se presenta la aplicación del formalismo de matriz dinámica para el cálculo de los modos normales de la molécula de XF_6 , utilizando el potencial intramolecular propuesto en la Sección 2.2.2. Las constantes de fuerza del potencial se ajustaron utilizando valores experimentales de las frecuencias de vibración para dos moléculas del tipo XF_6 : SF_6 y UF_6 . Finalmente, se realizó una verificación de autoconsistencia del proceso descrito.

3.1. Matriz dinámica y cálculo de modos normales

Se utilizó el formalismo de matriz dinámica [15] para obtener los modos normales de la molécula de XF_6 a partir del potencial intramolecular propuesto. De acuerdo con el mismo, los modos normales y sus frecuencias pueden obtenerse a partir de la diagonalización de la siguiente matriz:

$$D_{l\vec{\epsilon},k\vec{\epsilon}'} = \frac{1}{\sqrt{M_{\vec{\epsilon}}M_{\vec{\epsilon}'}}} \left. \frac{\partial^2 U_{\text{intra}}}{\partial u_l(\vec{\epsilon}) \partial u_k(\vec{\epsilon}')} \right|_{\text{Equilibrio}}, \quad (3.1)$$

donde los índices l y k se mueven sobre las coordenadas cartesianas. $M_{\vec{\epsilon}}$ es la masa del átomo cuya posición de equilibrio viene dada por $\vec{\epsilon}$. $u_k(\vec{\epsilon})$ es el apartamiento del equilibrio en la coordenada k del átomo cuya posición de equilibrio es $\vec{\epsilon}$.

Dado que el cálculo de esta matriz se implementó computacionalmente, se desarrollaron los términos del potencial a segundo orden en las desviaciones \vec{u} para sistematizar el cálculo de las derivadas correspondientes. Se aclara que esto no resultó una aproximación adicional; era equivalente a derivar el potencial completo y evaluar en el equilibrio. Puesto que en todos los términos de U_{intra} aparecen factores de la forma $(r_{\vec{a}\vec{b}} - r_0)$ y $(\theta_{\vec{a}\vec{b}\vec{c}} - \theta_0)$, se procedió a desarrollarlos a orden lineal en \vec{u} . Para esto se tuvo en cuenta que, escribiendo $\vec{r}_{\vec{e}} = \vec{u}(\vec{e}) + \vec{e}$ y desarrollando para desviaciones pequeñas del equilibrio:

$$(r_{\vec{e}\vec{0}} - r_0) = (|\vec{r}_{\vec{e}} - \vec{r}_{\vec{0}}| - r_0) = (|\vec{u}(\vec{e}) - \vec{u}(\vec{0}) - (\vec{e})| - r_0) \approx \hat{e} \cdot (\vec{u}(\vec{e}) - \vec{u}(\vec{0})). \quad (3.2)$$

Del mismo modo, para las desviaciones angulares, considerando que:

$$\vec{r}_{\vec{e}\vec{0}}\vec{r}_{\vec{e}'\vec{0}} = |\vec{r}_{\vec{e}\vec{0}}||\vec{r}_{\vec{e}'\vec{0}}|\cos\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'}, \quad (3.3)$$

desarrollando alrededor del equilibrio $\cos\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'} \approx -(\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'} - \frac{\pi}{2})$ y para desviaciones pequeñas, se obtuvo:

$$(\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'} - \theta_0) = (\theta_{\vec{e}\vec{0}\vec{e}'} - \frac{\pi}{2}) \approx -\frac{1}{r_0^2}[\hat{e}' \cdot (\vec{u}(\vec{e}) - \vec{u}(\vec{0})) + \hat{e} \cdot (\vec{u}(\vec{e}') - \vec{u}(\vec{0}))]. \quad (3.4)$$

De este modo, el potencial intramolecular se expresó como una suma de términos U con la siguiente forma generica:

$$U = A\hat{e}_i^\alpha(\vec{u}_i(\vec{e}^\beta) - \vec{u}_i(\vec{0}))\hat{e}_j^\gamma(\vec{u}_j(\vec{e}^\pi) - \vec{u}_j(\vec{0})), \quad (3.5)$$

donde A era una constante real proporcional a alguno de los parámetros que se buscaba ajustar; se sumaba de forma implícita sobre los índices i, j . La matriz dinámica asociada a este término se escribió de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\sqrt{M_{\vec{e}'}M_{\vec{e}}}} \frac{\partial^2 U}{\partial u_l(\vec{e}') \partial u_k(\vec{e})} \Big|_{\text{Equilibrio}} = \frac{A}{\sqrt{M_{\vec{e}'}M_{\vec{e}}}} \hat{e}_i^\alpha \hat{e}_j^\gamma (\delta_{\vec{e}^\beta \vec{e}} \delta_{ik} \delta_{\vec{e}^\pi \vec{e}'} \delta_{jl} - \delta_{\vec{e}^\beta \vec{e}} \delta_{ik} \delta_{\vec{0}\vec{e}'} \delta_{jl} - \delta_{\vec{0}\vec{e}} \delta_{ik} \delta_{\vec{e}^\pi \vec{e}'} \delta_{jl} + \delta_{\vec{0}\vec{e}} \delta_{ik} \delta_{\vec{0}\vec{e}'} \delta_{jl} + \delta_{\vec{e}^\beta \vec{e}'} \delta_{il} \delta_{\vec{e}^\pi \vec{e}} \delta_{jk} - \delta_{\vec{e}^\beta \vec{e}'} \delta_{il} \delta_{\vec{0}\vec{e}} \delta_{jk} - \delta_{\vec{0}\vec{e}'} \delta_{il} \delta_{\vec{e}^\pi \vec{e}} \delta_{jk} + \delta_{\vec{0}\vec{e}'} \delta_{il} \delta_{\vec{0}\vec{e}} \delta_{jk}), \quad (3.6)$$

de modo que se tenía una expresión como esta para cada término en la energía potencial intramolecular.

La implementación computacional del cálculo de la matriz dinámica se basó en la Ecuación 3.6. Se sumaba sobre los elementos de una matriz cuadrada de 21 dimensiones (inicializada a cero) las contribuciones de cada uno de los términos del potencial a $D_{l\vec{e},k\vec{e}'}$. Para esto, se tuvo en cuenta que los mismos tenían una forma general y solo variaban los valores específicos de $A, \vec{e}^\alpha, \vec{e}^\beta, \vec{e}^\gamma, \vec{e}^\pi$. Estos se pasaban como argumentos a una función que calculaba las derivadas en las distintas posiciones de la matriz, moviendo l, k, \vec{e}, \vec{e}' , y las sumaba correspondientemente.

Utilizando la librería científica del lenguaje C, *GSL - GNU Scientific Library*[16], se programó una función que permitía diagonalizar la matriz dinámica calculada y obtener sus autovectores y autovalores. Se obtenían tres modos de traslación y tres de rotación, como se espera para un cuerpo tridimensional, que no se tuvieron en cuenta para el ajuste posterior; se emplearon los quince modos de vibración restantes.

3.2. Parámetros óptimos de ajuste

Una vez sistematizado un programa que obtenía la matriz dinámica y permitía diagonalizarla, se buscó determinar las constantes de fuerza del potencial con las que se lograba mejor acuerdo entre las frecuencias calculadas y las obtenidas experimentalmente. Para esto se implementó una función (función objetivo) que calculaba la suma de la diferencia cuadrática entre las frecuencias obtenidas diagonalizando y las experimentales. Las diferencias se tomaron de manera que los modos normales degenerados 1 y 2 veces experimentalmente, se compararan con los degenerados la misma cantidad de veces al realizar el cálculo. Las frecuencias del resto de los modos, triplemente degenerados, se compararon en orden creciente.

Utilizando funciones de la librería científica antes mencionada, se realizó la minimización de la función objetivo. Para esto se definía un conjunto de parámetros iniciales para el potencial, que se variaban utilizando el método Simplex¹ de minimización[17]. Todos los parámetros iniciales se seleccionaron del orden de K_r y K_θ dados por el modelo de Olivet[9] y después se realizaron algunas pruebas para evaluar la sensibilidad del método a las condiciones iniciales. Se vio que esta sensibilidad entraba en juego cuando se seleccionaban condiciones iniciales en órdenes de magnitud alejados de los esperados. También, se dio una tolerancia al determinar un mínimo mediante el método Simplex.

El proceso descrito se llevó a cabo para la molécula de SF_6 y UF_6 . Los valores de las frecuencias experimentales[18][19] y obtenidas a partir del ajuste para los modos de vibración (Figura 2.2) se muestran en las Tablas 3.1 (SF_6) y 3.2 (UF_6). Se presenta además los valores empleados para las masas de los diferentes átomos, para r_0 , los valores ajustados de los parámetros del potencial y el valor final de la función objetivo. Para SF_6 se han incluido las frecuencias (calculadas en este trabajo) que se obtienen diagonalizando la matriz dinámica asociada a $U_{\text{intra}}^{\text{Olivet}}$ dado por el modelo de Olivet[9]. Para que los autovectores calculados se correspondieran con los modos de vibración experimentales, se los visualizó utilizando el programa *jmol*[20].

¹Se utilizó este método dado que no requiere el cálculo de la derivada analítica de la función a minimizar.

SF ₆	Masa F (g/mol)	18.998	
	Masa S (g/mol)	32.065	
	$r_0(\text{\AA})$	1,565	
	K_r (kcal/mol \AA^2)	392,5	
	K_θ (kcal/mol)	144,7	
	K_{rr} (kcal/mol \AA^2)	46,5	
	$K_{r\theta}$ (kcal/mol \AA)	105,2	
	$K_{\theta\theta}$ (kcal/mol)	34,9	
	Raiz Función objetivo (cm ⁻¹)	46	
ν_i	Experimental (cm ⁻¹)	Este trabajo (cm ⁻¹)	Olivet[9] (cm ⁻¹)
ν_1 (A _{1g})	775	777	454
ν_2 (E _g)	643	655	454
ν_3 (T _{1u})	948	952	347
ν_4 (T _{1u})	615	613	758
ν_5 (T _{2g})	525	542	386
ν_6 (T _{2u})	351	334	273

Tabla 3.1: Parámetros para el potencial intramolecular propuesto en este trabajo para SF₆. Se listan las frecuencias experimentales[18] y ajustadas asociadas a los diferentes modos, etiquetados según se muestra en la Figura 2.2

Puede verse que, para SF₆, los parámetros ajustados para U_{intra} son del mismo orden de magnitud que los asociados al modelo de Olivet[9]. También se observa que las frecuencias obtenidas a partir del mejor ajuste son aproximadas a las experimentales. Empleando el potencial de Olivet, los valores de ν_i no se aproximan a los experimentales y la degeneración no es la correcta. De este modo, se puede afirmar que este modelo no describe los estados vibracionales de la molécula de SF₆.

Para UF₆, también se ve que las frecuencias calculadas son aproximadas a las experimentales y que las degeneraciones de los distintos modos son las correctas.

A partir del valor final de la función objetivo puede determinarse un error promedio de las frecuencias calculadas. En ambos casos se obtuvo un error relativo promedio máximo de 3.4 %.

UF ₆	Masa F (g/mol)	18.998
	Masa U (g/mol)	238.029
	$r_0(\text{\AA})$	1,99
	K_r (kcal/mol \AA^2)	273,1
	K_θ (kcal/mol)	34,7
	K_{rr} (kcal/mol \AA^2)	41,8
	$K_{r\theta}$ (kcal/mol \AA)	34,5
	$K_{\theta\theta}$ (kcal/mol)	9,4
	Raiz Función objetivo (cm ⁻¹)	24
ν_i	Experimental (cm ⁻¹)	Este trabajo (cm ⁻¹)
ν_1 (A _{1g})	665	666
ν_2 (E _g)	536	536
ν_3 (T _{1u})	623	619
ν_4 (T _{1u})	186	181
ν_5 (T _{2g})	202	209
ν_6 (T _{2u})	136	126

Tabla 3.2: Parámetros para el potencial intramolecular propuesto en este trabajo para UF₆. Se listan las frecuencias experimentales [19] y ajustadas asociadas a los diferentes modos, etiquetados según se muestra en la Figura 2.2

3.3. Verificación de autoconsistencia

Con el fin de realizar una verificación de autoconsistencia, se determinaron las frecuencias de vibración de las moléculas a partir de simulaciones de DM empleando los potenciales intramoleculares calculados. En este proceso se utilizó el potencial intermolecular presentado en la sección 2.2.1. La función de auto-correlación de la velocidad FACV está definida de la siguiente manera[21]:

$$\text{FACV}(t) = \left\langle \sum_i \vec{v}_i(t + t') \cdot \vec{v}_i(t') \right\rangle_{t'}, \quad (3.7)$$

donde la suma se realiza sobre los átomos en el sistema de moléculas considerado, $\vec{v}_i(t)$ es la velocidad del átomo i en el instante t y $\langle \rangle_{t'}$ indica promedio sobre diferentes t' . La transformada de Fourier de esta cantidad $F(\omega)$, en régimen armónico, cumple la siguiente relación[22]:

$$|F(\omega)|^2 \propto \sum_I Q_I^2 \delta(\omega - \omega_I), \quad (3.8)$$

donde la suma se realiza sobre los modos normales de las moléculas del sistema, Q_I^2 es una constante real distinta de cero, y ω_I es la frecuencia angular del I -ésimo modo.

De acuerdo con 3.8, calculando FACV puede obtenerse las frecuencias de los modos

de vibración de las moléculas. Para esto, se llevó a cabo simulaciones en LAMMPS para sistemas de moléculas tanto de SF_6 como de UF_6 . Se comenzó con una distribución inicial cúbica simple de las moléculas en una caja cúbica. Dado que por defecto la opción que LAMMPS provee para el cálculo de FACV toma $t' = 0$, resultaba de importancia realizar el cálculo con muchas moléculas en un sistema estabilizado (equivalente a realizar el promedio sobre t'). Por esto, se dejó estabilizar el sistema a una cierta temperatura T utilizando el termostato de Nosé-Hoover. Luego, se desactivó el termostato (para evitar su influencia en la dinámica del sistema) y se calculó la función de auto-correlación. Si bien en este proceso se cambia al *ensemble* microcanónico, la estabilización previa genera que se presenten solo pequeñas oscilaciones en la temperatura.

A partir de las consideraciones mencionadas y de realizar algunas pruebas, se determinó que una sola corrida con $1 \cdot 10^6$ pasos de estabilización, mil moléculas y $1 \cdot 10^5$ pasos en el *ensemble* microcanónico permitía obtener una transformada de Fourier con picos suficientemente definidos. Además, con una temperatura $T = 500$ K, modos normales de todas las frecuencias se encontraban apreciablemente excitados. El paso temporal se tomó de 1 fs, de manera que fuera mucho menor que el período asociado a la frecuencia más alta de las calculadas anteriormente.

Una vez obtenida la función de auto-correlación, se le realizó una transformada discreta de Fourier[23]. En particular, se implementó un programa que calculaba la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) de la función de auto-correlación, utilizando las funciones de la librería científica mencionada (*GSL*). Debido a que las transformadas discretas de Fourier tienen asociado un rango temporal finito, se buscó calcular FACV en un intervalo lo suficientemente amplio como para que tendiera a cero regularmente. La Figura 3.1 muestra la FACV normalizada respecto de su máximo para mil moléculas de SF_6 en función del tiempo. Como confirmación de los intervalos temporales mencionados, en el recuadro interior de la figura se observa la integral de la FACV normalizada.

La Figura 3.2 muestra el módulo cuadrado de la transformada de Fourier $|F^2|$ de FACV normalizado respecto de su máximo en función de la frecuencia, para SF_6 . Como se muestra en la figura, se presentan picos relativamente definidos y con un cierto ancho característico. Se han indicado los picos correspondientes a las diferentes frecuencias obtenidas numéricamente, indexados de acuerdo con la Tabla 3.1. Puede observarse que las frecuencias en las que se ubican los picos coinciden (dentro de su indeterminación) con las asociadas al ajuste realizado. El promedio sobre un número finito de moléculas (equivalente a promediar finitos instantes t' en la Ecuación 3.8), introduce el ruido que se observa. Además, como la simulación se llevó a cabo a temperatura finita, se dan acoplamientos entre los modos y amplitudes de oscilación mayores a las asociadas a la aproximación armónica. Estas anarmonicidades producen el ensanchamiento de los

picos[22].

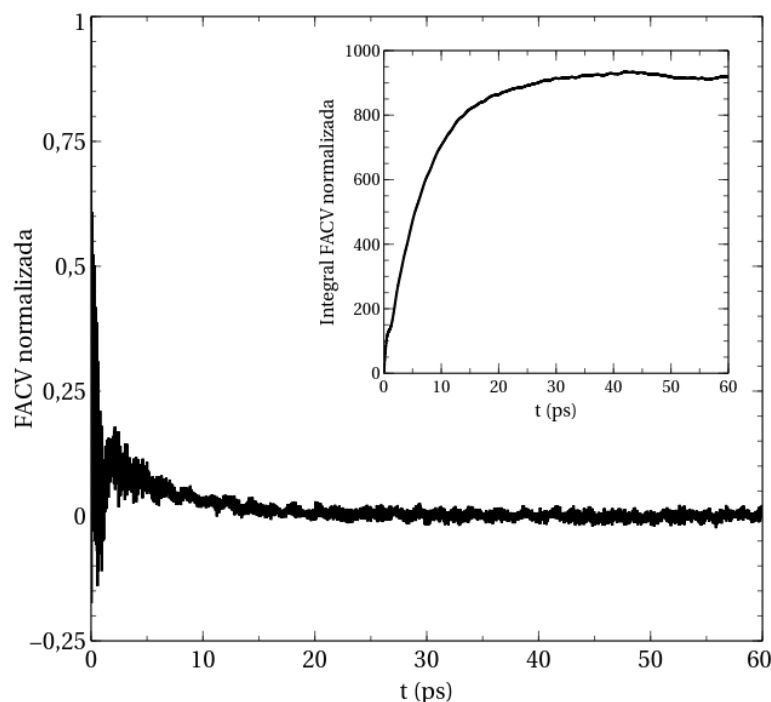


Figura 3.1: Función de auto-correlación de la velocidad normalizada en función del tiempo, para mil moléculas de SF_6 . El recuadro interior muestra la integral de la FACV normalizada

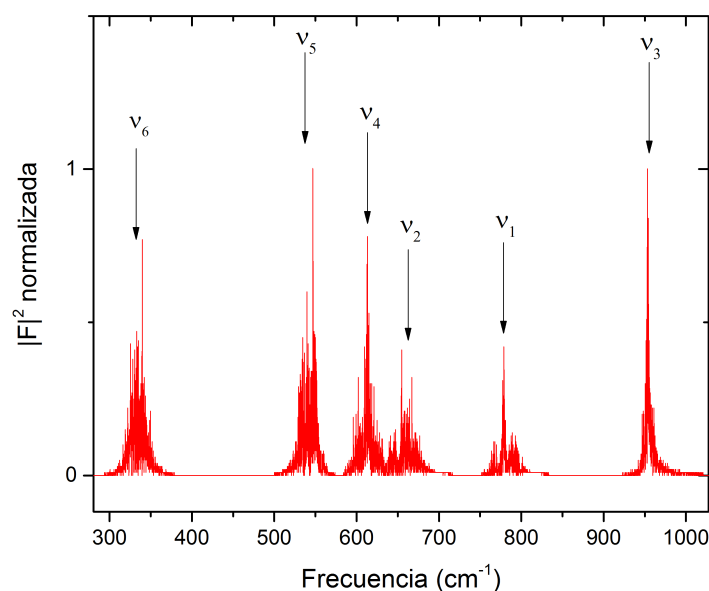


Figura 3.2: Módulo cuadrado de la transformada de Fourier de FACV normalizado respecto de su máximo en función de la frecuencia, para SF_6 . Se han señalado los picos correspondientes a las diferentes frecuencias obtenidas numéricamente, indexados de acuerdo con la Tabla 3.1

La Figura 3.3 muestra $|F^2|$ normalizada en función de la frecuencia, para UF_6 . Puede observarse que se presenta el mismo tipo de fenómenos que los analizados anteriormente para SF_6 . Nuevamente, las frecuencias asociadas a los picos coinciden con las determinadas a partir del ajuste del potencial.

A partir de las observaciones comentadas anteriormente, se concluyó que el potencial intramolecular propuesto permitía representar de forma adecuada los modos vibracionales de moléculas de XF_6 . No sólo se obtiene el número correcto de frecuencias de vibración, con valores aproximados a los experimentales, sino que se reproduce la degeneración de los modos normales y su correspondencia con las distintas frecuencias.

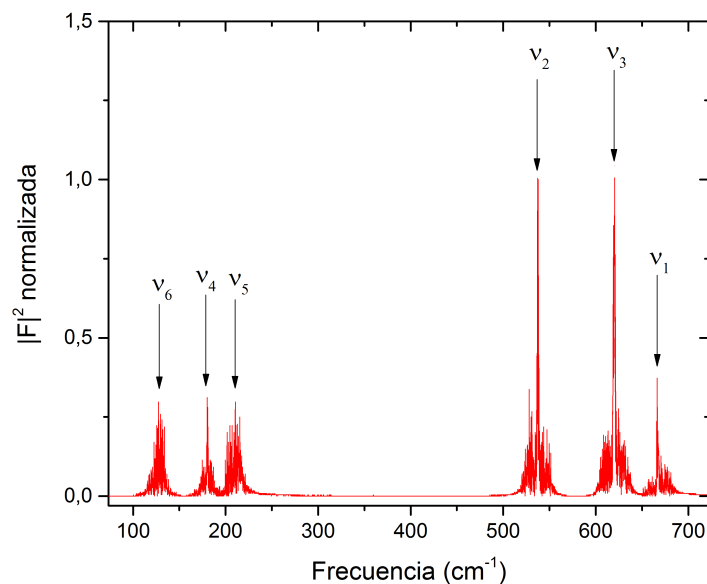


Figura 3.3: Módulo cuadrado de la transformada de Fourier de FACV normalizado respecto de su máximo en función de la frecuencia, para UF_6 . Se han señalado los picos correspondientes a las diferentes frecuencias obtenidas numéricamente, indexados de acuerdo con la Tabla 3.2

Capítulo 4

Validación de potenciales

El modelo definido anteriormente puede utilizarse para el cálculo de propiedades macroscópicas del sistema desde un enfoque atomístico, utilizando dinámica molecular. Esto permite la estimación de cantidades que a veces no son accesibles experimentalmente. Además, si el modelo funciona adecuadamente en el rango de trabajo, permite predecir comportamientos del sistema en una variedad de regímenes. Dada la disponibilidad de datos experimentales de ciertas propiedades, puede estudiarse la capacidad de los potenciales propuestos para reproducirlas. Las necesidades que se tengan en cada contexto determinarán si estas capacidades son suficientes o si el modelo debe complejizarse.

El objetivo de este capítulo es evaluar la capacidad de los potenciales propuestos para calcular propiedades termodinámicas de manera predictiva. Se introduce el cálculo de propiedades termodinámicas y de coeficientes de transporte a partir de dinámica molecular. Se presentan resultados obtenidos para SF_6 , empleando el modelo descrito en el capítulo anterior, y se comparan con resultados experimentales y con los proporcionados por el modelo de Olivet. Se trabajó con SF_6 debido a la gran disponibilidad de datos experimentales de sus propiedades.

4.1. Cálculo de propiedades termodinámicas

Una vez definida una propuesta para el potencial intermolecular e intramolecular, se procedió a evaluar la capacidad para predecir propiedades termodinámicas específicas y coeficientes de transporte. Para esto se empleó el paquete de simulación de dinámica molecular LAMMPS. Se realizaron simulaciones en las regiones homogéneas de líquido y vapor, además de la estimación del coeficiente de difusión. En todos los casos se utilizó un paso temporal de 1 fs. Se describe seguidamente el método utilizado en estos cálculos.

4.1.1. Simulaciones de DM de estados de una fase

Se llevaron a cabo simulaciones para estimar la densidad en masa ρ de estados de vapor y líquido. Dado que la densidad se requería en condiciones específicas de presión P y temperatura T para la comparación con datos experimentales, las simulaciones se llevaron a cabo en el *ensemble* NPT. Para esto, se utilizó el termostato-barostato de Nose-Hoover implementado en LAMMPS. Los parámetros del mismo se seleccionaron a partir de la realización de algunas pruebas. Se tuvo en cuenta que valores demasiado pequeños introducen oscilaciones en las propiedades que se quiere controlar, y, valores grandes, generan que no se alcancen las condiciones deseadas en tiempos de simulación razonables. Se vio que los parámetros óptimos del termostato-barostato dependían del tamaño del sistema. Específicamente, se simularon 343 moléculas de SF_6 en cajas cúbicas con condiciones periódicas de contorno. En este caso, el parámetro del termostato se ajustó en 50 fs y el del barostato, en 200 fs. Estos valores permitían mantener la temperatura y presión promedio en los valores deseados.

Para la obtención de cada punto se fijaban condiciones iniciales específicas. Respecto a las posiciones, las moléculas se colocaban en una red cúbica simple con el espaciamiento correspondiente a la densidad experimental del estado (P, T) que se quería estudiar. Las velocidades iniciales se distribuyeron de forma gaussiana con media cero y desviación tal que produjera la temperatura requerida. En estas simulaciones se establecieron períodos de estabilización de 1.10^7 pasos temporales, seguidos de 2.10^6 pasos empleados para el cálculo de propiedades.

También, se realizaron simulaciones para obtener el calor específico a presión constante c_p en función de la temperatura. Para esto, se tuvo en cuenta que [24]:

$$c_p = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_P, \quad (4.1)$$

donde h es la entalpía por mol de sustancia y el subíndice P indica que la derivada debe tomarse a presión constante; h se calculó a partir de su definición como $h = E + PV$, con E y PV por mol de sustancia. De este modo, para obtener c_p , se realizaron simulaciones en condiciones de P y T específicas. Para obtener h a diferentes temperaturas, se llevaron a cabo 2.10^8 pasos temporales en el *ensemble* NVT utilizando la densidad correspondiente a la presión deseada¹. Cuando se alcanzaba la presión de equilibrio, se realizaban 1.10^8 pasos de estabilización en el *ensemble* microcanónico y posteriormente se registraban durante 6.10^6 pasos valores de entalpía, temperatura y presión que se promediaban. En estas estimaciones se utilizaron 343 moléculas y 50 fs como parámetro para el termostato.

¹Como se muestra posteriormente, las densidades y presiones de equilibrio se predecían con exactitud para los estados de vapor, que son los empleados en la determinación c_p

4.1.2. Cálculo de coeficientes de transporte

Existen diferentes definiciones que pueden emplearse para el cálculo del coeficiente de difusión D . En lo que sigue, se emplean las expresiones de Green-Kubo[5]. De acuerdo con este formalismo, estos coeficientes pueden expresarse como integrales temporales de distintas funciones de auto-correlación del sistema en equilibrio. Es decir, permite obtener cantidades propias de situaciones de no equilibrio a partir del estado de equilibrio del sistema.

La expresión para el cálculo de D está dada por la integral temporal de la función de auto-correlación de la velocidad FACV. Dado un sistema de N partículas, el coeficiente de difusión se escribe:

$$D = \frac{1}{3N} \int_0^\infty dt \langle \sum_i \vec{v}_i(t+t') \cdot \vec{v}_i(t') \rangle_{t'}, \quad (4.2)$$

Debido a que en este caso se trabaja con moléculas que poseen grados de libertad internos, \vec{v}_i debe tomarse como la velocidad del centro de masa de cada una. Como la FACV es una función de una partícula, la suma sobre todas las moléculas en el sistema mejora la estadística de los coeficientes. Dado que la integral se realiza hasta un tiempo infinito en la Ecuación 4.2, se debe calcular la FACV en un intervalo suficientemente largo como para que decaiga a cero de manera regular.

El cálculo del coeficiente mencionado requiere computar las funciones de auto-correlación durante la evolución del sistema. Para esto, se llevaron a cabo simulaciones en el *ensemble* microcanónico. Debido a que D se encuentra experimentalmente reportado en condiciones de temperatura y presión específicas, se realizaron simulaciones de $2 \cdot 10^8$ pasos en el *ensemble* NVT utilizando la densidad correspondiente a la presión deseada. Una vez alcanzada la presión de equilibrio, se realizaron $1 \cdot 10^8$ pasos de estabilización en el *ensemble* microcanónico. Posteriormente, se calculó FACV durante $6 \cdot 10^6$ pasos. En estas estimaciones se utilizaron 343 moléculas y el valor para el parámetro del termostato se mantuvo en 50 fs.

El software LAMMPS permite obtener en cada paso de la simulación las componentes de velocidad del centro de masa de cada molécula. Se calculó, utilizando una función también ya implementada, la función de auto-correlación para cada componente de la velocidad de cada molécula. Estas contribuciones fueron integradas numéricamente y se sumaron para obtener D .

4.2. Resultados

Se presentan resultados obtenidos utilizando la metodología descrita en la sección anterior. Las propiedades termodinámicas y coeficientes de transporte calculados para

SF_6 se comparan con resultados experimentales y con los obtenidos a partir del modelo de Olivet[9]. Para evaluar las capacidades del potencial propuesto, se realizaron simulaciones de DM siguiendo una isoterma. También se obtuvo el c_p en función de la temperatura y el coeficiente de difusión.

4.2.1. Propiedades de equilibrio

Se realizaron seis simulaciones de DM para SF_6 siguiendo la isoterma de 300 K y se obtuvieron densidades de equilibrio para distintas presiones. La Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos de este proceso junto con datos experimentales[25] y los encontrados en el artículo de Olivet[9]. En la Figura 4.1 se grafica la presión en función de la densidad para la isoterma mencionada. La línea que se muestra representa los datos experimentales y los puntos corresponden a los resultados dados por los distintos modelos. En el recuadro interior se puede ver en detalle el comportamiento para las densidades más bajas.

P exp (atm)	ρ exp (g/cm ³)	P Olivet (atm)	ρ Olivet (g/cm ³)	P Este trabajo (atm)	ρ Este trabajo (g/cm ³)
4,944	0,031	5	$0,033 \pm 0,002$	$5,0 \pm 0,2$	$0,031 \pm 0,002$
19,7676	0,162	19	$0,16 \pm 0,01$	20 ± 1	$0,17 \pm 0,01$
39,604	1,382	40	$1,47 \pm 0,05$	42 ± 5	$1,42 \pm 0,06$
59,372	1,435	60	$1,52 \pm 0,04$	$(6 \pm 1) \cdot 10^1$	$1,44 \pm 0,04$
79,1296	1,474	80	$1,55 \pm 0,04$	$(8 \pm 1) \cdot 10^1$	$1,50 \pm 0,04$
98,87	1,505	99	$1,58 \pm 0,04$	$(10 \pm 1) \cdot 10^1$	$1,51 \pm 0,02$

Tabla 4.1: Densidades de estados homogéneos de vapor y líquido sobre la isoterma de 300 K, en función de la presión. Se muestran resultados experimentales[25] y predicciones de DM según el modelo de Olivet[9] y el modelo propuesto en este trabajo

Puede observarse que, a partir de los cálculos realizados en este trabajo, se predicen las densidades experimentales dentro de las respectivas barras de error. Esto representa una mejora respecto del modelo de Olivet que alcanza esta exactitud solo para los estados de densidad más baja (vapor). Dado que los modelos presentan potenciales intermoleculares prácticamente iguales y las simulaciones se realizaron en condiciones semejantes, las mejoras observadas se vincularon a una descripción más adecuada de la parte intramolecular. A bajas densidades, la parte intramolecular tiene menor influencia y los resultados de ambos modelos coinciden con los datos experimentales. De la Figura 4.1 también puede verse que el modelo empleado en este trabajo tiende a producir valores de densidad levemente mayores (si no se considera la dispersión) que los experimentales para una presión dada.

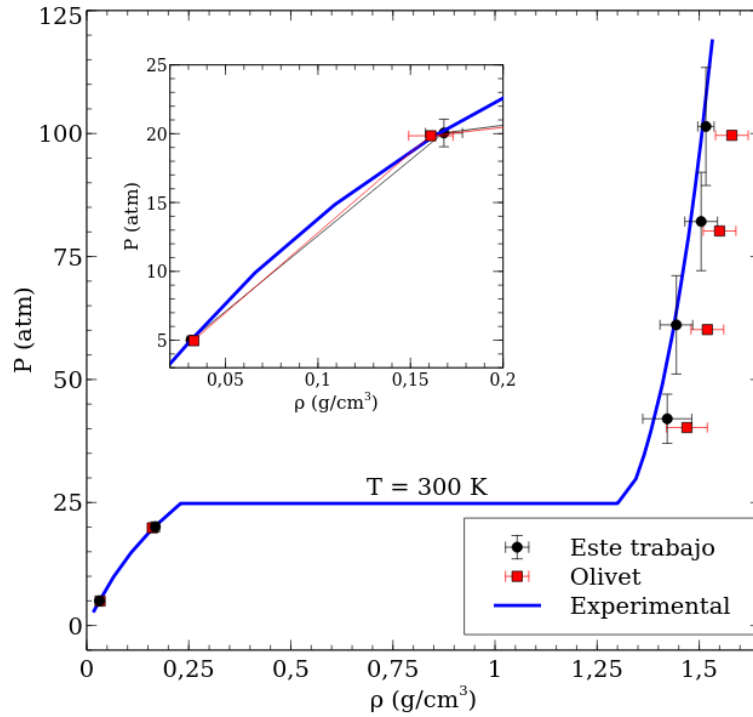


Figura 4.1: P en función ρ para estados termodinámicos homogéneos con $T = 300 \text{ K}$, sistema de moléculas de SF_6 . La línea representa resultados experimentales y los puntos corresponden a simulaciones de DM según el modelo de Olivet[9] y el modelo propuesto en este trabajo. El recuadro interior muestra un detalle del comportamiento a bajas densidades

La Figura 4.2 muestra el calor específico en función de la temperatura para una presión de 1 atm, obtenido a partir de DM y experimentalmente. La línea representa datos experimentales [26] y los puntos corresponden a valores calculados. Estos se obtuvieron a partir de derivar numéricamente la entalpía como función de la temperatura. Tanto T como P en estos cálculos no solo corresponden a valores medios, sino que muestran pequeñas desviaciones de los valores deseados debido al protocolo de simulación empleado; cuando se pasa al *ensemble* microcanónico, se introduce una perturbación en estas cantidades. Puede observarse que los resultados calculados acuerdan en el orden de magnitud con los experimentales y que por encima de 500 K coinciden dentro de las incertezas. Sin embargo, las incertezas relativas rondan el 15 % y las discrepancias se vuelven importantes a medida que disminuye la temperatura. Las incertezas se estimaron a partir de realizar un ajuste polinómico de la entalpía y calcular su derivada. En este proceso se vio que c_p era muy sensible a variaciones de pocos grados (del orden de la incerteza) en T . De acuerdo con la bibliografía [27], cerca de la temperatura de cambio de fase, el tamaño finito del sistema introduce desviaciones en los valores de c_p . Dado que la ebullición de SF_6 ocurre a 209 K[28], esta observación resulta consistente con el aumento de las discrepancias al disminuir la temperatura.

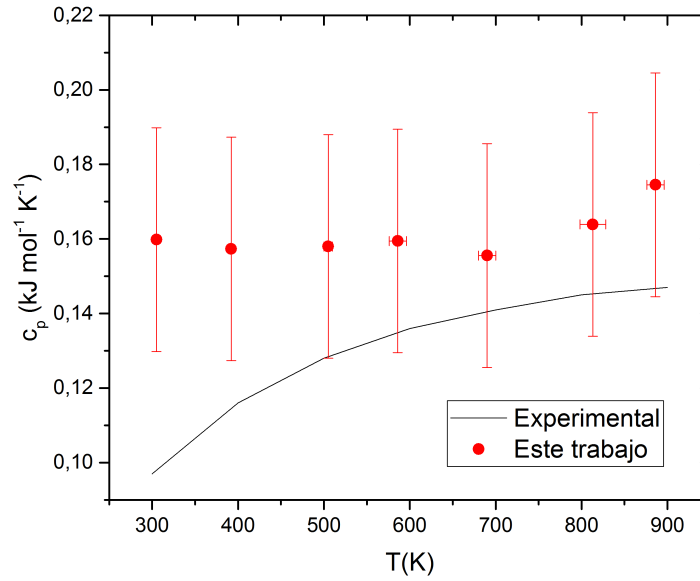


Figura 4.2: Calor específico en función de la temperatura para $P = 1$ atm. La línea representa resultados experimentales[26] y los puntos corresponden a simulaciones de DM según el modelo propuesto en este trabajo. Las incertezas se estimaron a partir de realizar un ajuste polinómico de la entalpía y calcular su derivada

4.2.2. Coeficientes de transporte

Se realizaron simulaciones en el *ensemble* microcanónico para estimar el coeficiente de difusión a 1 atm, utilizando el formalismo de Green-Kubo. Se trabajó con siete temperaturas entre 300 K y 900 K. Se requirieron simulaciones de aproximadamente 300 ns para alcanzar valores estables de las diferentes propiedades. Una vez alcanzada esta condición se empleaban las velocidades de las moléculas para computar la FACV. Para las temperaturas más altas, la FACV tardaba aproximadamente 3000 ps en decaer a cero. La Figura 4.3 muestra la FACV normalizada para 300 K y 900 K. Como confirmación de los tiempos de integración mencionados, en el recuadro interior de la figura se observa la integral de la FACV normalizada.

Los coeficientes de difusión obtenidos a las diferentes temperaturas se reportan en la Tabla 4.2, junto con datos experimentales[29] y con los resultados del artículo de Olivet[9]. Las incertezas en estos coeficientes fueron estimadas utilizando cada contribución cartesiana a la FACV individualmente. La Figura 4.4 muestra D en función de T para 1 atm; se comparan valores experimentales con los obtenidos en este trabajo y con el modelo de Olivet. Puede verse que D crece con la temperatura y que esta tendencia es reproducida por ambos modelos. Tanto los valores aquí obtenidos como los del modelo de Olivet están en buen acuerdo con los datos reportados. Estas observaciones permiten afirmar que el modelo propuesto provee resultados aceptables tanto para propiedades dinámicas como termodinámicas.

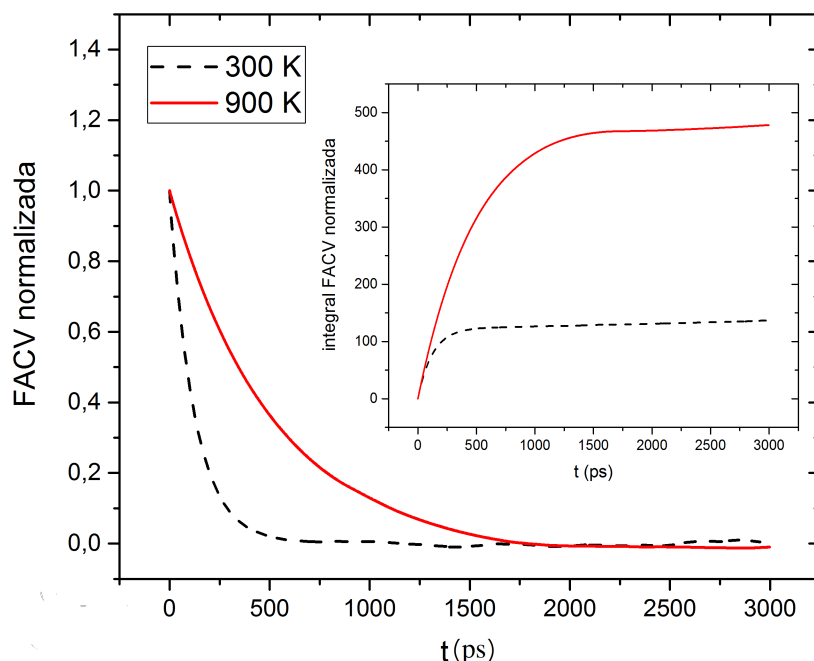


Figura 4.3: Función de auto-correlación de la velocidad normalizada en función del tiempo, para temperaturas de 300 K y 900K. El recuadro interior muestra las respectivas integrales de las funciones de auto-correlación

T exp (K)	D exp ($10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$)	T Olivet (K)	D Olivet ($10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$)	T Este trabajo (K)	D Este trabajo ($10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$)
273,15	3,02	275 ± 4	$2,80 \pm 0,02$	305 ± 2	$2,33 \pm 0,04$
373,15	5,42	366 ± 5	$4,75 \pm 0,05$	392 ± 3	$5,27 \pm 0,03$
473,15	8,33	474 ± 6	$8,1 \pm 0,1$	505 ± 5	$8,81 \pm 0,05$
573,15	11,70	569 ± 8	$12,58 \pm 0,02$	$(59 \pm 1) \cdot 10^1$	$10,94 \pm 0,02$
673,15	15,49	690 ± 9	$15,22 \pm 0,04$	$(69 \pm 1) \cdot 10^1$	$16,96 \pm 0,04$
773,15	19,67	$(77 \pm 1) \cdot 10^1$	$17,33 \pm 0,02$	$(81 \pm 1) \cdot 10^1$	$20,66 \pm 0,03$
873,15	24,23	$(86 \pm 1) \cdot 10^1$	$22,21 \pm 0,05$	$(88 \pm 1) \cdot 10^1$	$23,61 \pm 0,06$

Tabla 4.2: Coeficiente de difusión a diferentes temperaturas para presión atmosférica. Se muestran resultados experimentales[29] y predicciones de DM según el modelo de Olivet[9] y el modelo propuesto en este trabajo

A pesar de pequeñas desviaciones observadas en el cálculo de ciertas propiedades, un análisis general de los resultados obtenidos de las simulaciones indica que los potenciales propuestos están en acuerdo con resultados experimentales. En particular, se obtuvieron predicciones incluso más satisfactorias que las correspondientes al modelo de Olivet con la ventaja de representar adecuadamente las vibraciones internas de la molécula. De acuerdo con los resultados de esta sección, se derivó un potencial que permite la predicción de propiedades en situaciones más generales que las del ajuste.

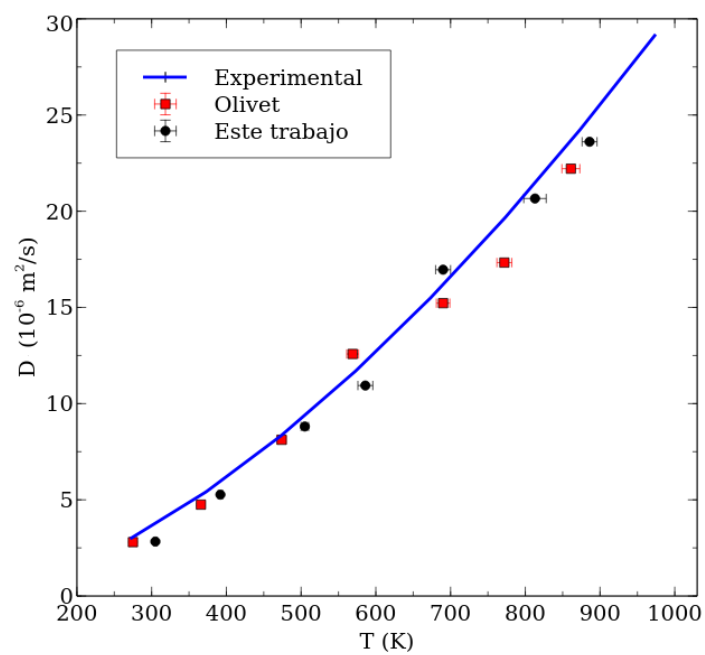


Figura 4.4: Coeficiente de difusión en función de la T para presión atmosférica. La línea representa resultados experimentales[29] y los puntos corresponden a predicciones de DM según el modelo de Olivet[9] y el modelo propuesto en este trabajo

Capítulo 5

Expansión libre y formación de *clusters*

Una vez evaluada la capacidad de los potenciales propuestos para predecir resultados experimentales de propiedades termodinámicas, se procedió a emplearlo para estudiar el comportamiento del sistema en situaciones fuera del equilibrio. En particular, en línea con la problemática planteada originalmente, se estudió la formación de *clusters* en diferentes condiciones. El objetivo es obtener información cuantitativa de la influencia de distintos parámetros en estos procesos.

En este capítulo se estudia la expansión libre de un sistema gaseoso formado por moléculas de SF_6 desde el equilibrio. Se analizó la distribución de la densidad, la temperatura y las proporciones de distintos tipos de *cluster* durante la expansión.

5.1. Proceso de expansión libre

Se estudió el proceso de expansión partiendo desde un estado de equilibrio termodinámico. Dado que se buscó estudiar el sistema en condiciones de presión y temperatura específica, se realizaron primeramente una serie de $5 \cdot 10^6$ pasos temporales en el *ensemble* NVT hasta que la presión se estabilizara. Luego, se pasó al *ensemble* microcanónico en el que se llevaron a cabo $1 \cdot 10^6$ pasos de estabilización, dada la perturbación asociada al cambio de ensemble. Durante el proceso se empleaba una caja¹ de paredes rígidas que reflejaban la velocidad de las partículas, en lugar de condiciones periódicas de contorno. Esto fue necesario para que en el momento en que comenzara la expansión libre, pasando a condiciones de contorno abiertas, no hubiera moléculas partidas (con átomos cerca de caras opuestas de la región de simulación). Una vez que se había desarrollado la equilibración mencionada, se quitaban las paredes rígidas y se permitía

¹El tamaño de la caja se seleccionaba teniendo en cuenta la densidad con la que se trabajaba y el número de moléculas considerado en cada caso

la expansión del sistema. Se utilizaba un tipo de condición de contorno de LAMMPS que modifica el tamaño de la región de simulación^[13], de manera de abarcar a todos los átomos sin influir en su dinámica. Para el cálculo de propiedades, se obtuvieron las posiciones y velocidades de cada partícula cada diez mil pasos. Además, cada cien mil pasos² se computaba a qué *cluster* correspondía cada partícula de la simulación. Se consideró que moléculas distintas que contenían átomos que se encontraban a una distancia menor a $2x_{min} = 6,3 \text{ \AA}$ formaban parte de un mismo *cluster*. Los *clusters* de dos moléculas se denominan dímeros, y, los de tres, trímeros.

Para facilitar el análisis de los resultados, se trabajó considerando que había simetría esférica y los radios r se midieron desde el centro de la caja original. Dado que los efectos de la forma cúbica de la caja se manifestaban principalmente cerca de sus vértices, se emplearon radios máximos del orden de la distancia del centro de la caja al centro de las caras. Para el cálculo de propiedades termodinámicas, se dividió la región de simulación (en cada tiempo) en un número dado de casquetes esféricos de radio interior r_j y espesor radial Δr uniforme. En cada uno de estos casquetes se calculaba las propiedades de interés, utilizando las partículas que contenía³. Se calculó el módulo de la velocidad radial de expansión, la densidad, la temperatura, y la proporción de dímeros y trímeros, en función del radio. El número de casquetes se mantuvo constante en cada simulación.

El módulo de la velocidad radial de expansión v_{r_j} en el casquete de radio interior r_j se definió de la siguiente manera:

$$v_{r_j} = \frac{\sum m_i \vec{v}_i \cdot \hat{r}_i}{\sum m_i}. \quad (5.1)$$

En la ecuación anterior las sumas van sobre todos los átomos con $|\vec{r}_i|$ entre r_j y $r_j + \Delta r$. La densidad de masa ρ_{r_j} se calculó de manera semejante, considerando el número de partículas en cada casquete y el volumen del mismo. Para el cálculo de la temperatura T_{r_j} se utilizó una variación de la definición cinética presentada en el Capítulo 2:

$$T_{r_j} = \frac{\sum m_i (\vec{v}_i - v_{r_j} \cdot \hat{r}_i)^2}{3k_B N_r}, \quad (5.2)$$

donde las sumas están definidas como en la Ecuación 5.1 y N_r es el número átomos en el casquete considerado. Esta definición resulta de utilidad dado que permite descontar la contribución del movimiento conjunto de las partículas asociado a la expansión. De este modo, la temperatura calculada se asocia a desviaciones de las velocidades respecto de su valor medio y resulta equivalente a la empleada anteriormente. Adicionalmente,

²El costo computacional de este procedimiento era relativamente alto

³La incerteza se estimó a partir de realizar determinaciones en cada octante de cada casquete.

la proporción de dímeros como función del radio d_{r_j} se definió de la siguiente manera:

$$d_{r_j} = \frac{D_2}{M}, \quad (5.3)$$

donde D_2 y M son, respectivamente, el número de dímeros y de moléculas en el casquete considerado. La proporción de trímeros en función del radio t_{r_j} se definió de manera completamente análoga. Cuando se hable de proporción total de dímeros (trímeros) se hace referencia al cociente entre el número total de dímeros (trímeros) y el número total de moléculas.

Se realizaron algunas pruebas para determinar cuántos pasos temporales se requerían durante la expansión para llegar a un régimen en el que las moléculas estuvieran viajando libremente. Se consideró que en promedio las interacciones habían cesado cuando se observaba que la proporción total de dímeros en función del tiempo se mantenía estable.

El procedimiento descrito para la obtención de propiedades a partir de datos de velocidad y posición de cada partícula, se realizó utilizando un programa implementado en lenguaje C.

Para evaluar los efectos del tamaño del sistema, se realizaron simulaciones empleando 8 mil y 64 mil moléculas. En el primer caso, se obtuvieron resultados para cinco presiones iniciales distintas y temperatura ambiente (310 K). En el otro, se trabajó con la misma temperatura y con la máxima de las presiones anteriores.

Debido a que las diferentes propiedades se representan en función de los radios medios de los casquetes, cuando se haga mención a propiedades calculadas en el origen, se hace referencia al valor calculado sobre el casquete más interno. En lo que sigue, no se colocan los subíndices j asociados a casquetes específicos, salvo que se requiera por claridad.

5.2. Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de realizar simulaciones computacionales de la expansión libre de sistemas formados por 8 mil y 64 mil moléculas de SF_6 . Las propiedades termodinámicas se calcularon utilizando la metodología presentada anteriormente y se analizaron tiempos de expansión de 1000 ps.

5.2.1. Sistema de 8000 moléculas

Se realizaron cinco simulaciones con diferentes densidades y una temperatura de estabilización de 310 K. Se utilizaron densidades de equilibrio entre 15 kg/cm³ y 45 kg/cm³ correspondientes a presiones entre 2,5 atm y 7,2 atm. En lo sucesivo, se hará siempre referencia a valores de presión P en el equilibrio, previos a la expansión.

La Figura 5.1 muestra, para distintos tiempos desde el comienzo de la expansión, la densidad en función del radio con $P = 7,2$ atm. Puede observarse que inicialmente ρ_r oscila alrededor del valor de equilibrio. Para tiempos mayores, se ve una disminución desde el valor en el origen y que progresivamente ρ_r tiende a anularse. Este comportamiento es consistente con un fenómeno de expansión; las partículas cercanas a las paredes de la caja original comienzan a alejarse del origen y un número relativamente pequeño de ellas ocupa nuevas regiones del espacio.

El recuadro interno de la Figura 5.1 muestra la densidad en el origen ρ_0 en función del tiempo para las diferentes presiones con las que se trabajó. Se ve que la densidad en el origen disminuye con el tiempo y que todas las curvas tienden al mismo valor final de cero, como se espera para una expansión. Puede observarse que a medida que la presión disminuye, el tiempo característico para alcanzar el valor final aumenta y la expansión es más lenta.

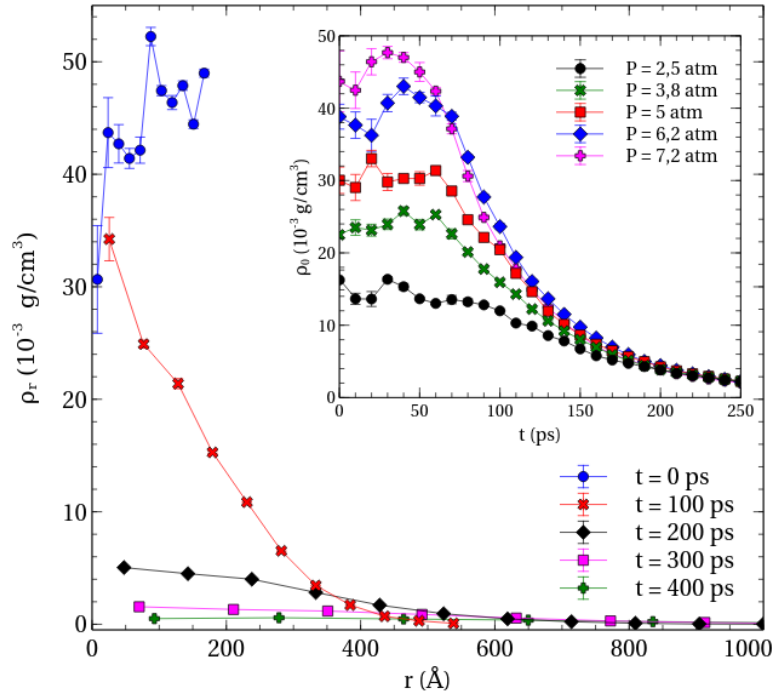


Figura 5.1: ρ_r en función de r , para distintos instantes desde el inicio de la expansión con $P = 7,2$ atm. El recuadro interior muestra la evolución temporal de la densidad en el origen para las distintas presiones con las que se trabajó

Con el objetivo de conocer de qué manera se distribuían los átomos en la región de simulación, se tuvo en cuenta que:

$$N_p \propto 4\pi \sum_j \rho_{r_j} r_j^2 \Delta r. \quad (5.4)$$

La Figura 5.2 muestra $\rho_r r^2$ en función del radio para diferentes instantes desde el inicio de la expansión con $P = 7,2$ atm. Puede verse que la distribución de partículas presenta

una forma acampanada con un máximo que se desplaza con el tiempo. En cada instante, la contribución principal a N_p estaba dada por este máximo, que ocurría en r^* . En el recuadro interior de la figura se observa r^* en función del tiempo. El comportamiento lineal de r^* , para tiempos largos de expansión, indica que las partículas comenzaban a viajar libremente a medida que se separaban.

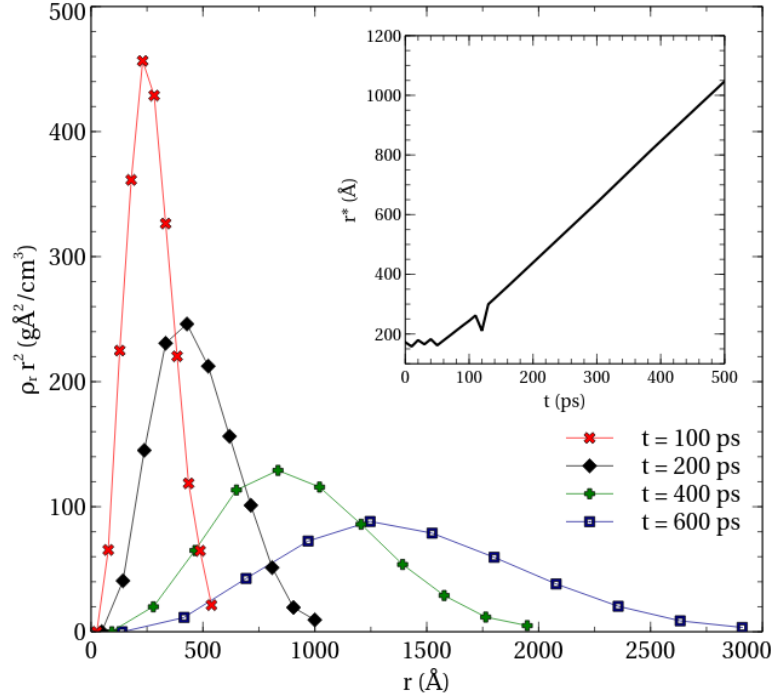


Figura 5.2: $\rho_r r^2$ en función de r , para distintos instantes desde el inicio de la expansión con $P = 7,2$ atm. El recuadro interior muestra la evolución temporal de r^*

En la Figura 5.3 se muestra v_r en función de r , para distintos tiempos desde el comienzo de la expansión. En el caso que se observa, la presión corresponde 7,2 atm. Se ve que para $t = 0$ ps la región de simulación no se encuentra expandida y la velocidad radial media en cada casquete oscila alrededor de cero, lo que se espera dado el momento inicial nulo del sistema. Cuando el sistema evoluciona, v_r crece en función del radio hasta un valor máximo de saturación. Por lo tanto, las partículas son más veloces cuanto más alejadas del centro de la caja se encuentran. El comportamiento observado puede explicarse si se tiene en cuenta que cuanto más lejos del centro de la caja una partícula se ubica, mayores aceleraciones experimenta producto de colisiones con partículas interiores. A medida que las moléculas se separan, comienzan a viajar libremente y su velocidad satura.

Las velocidades máximas alcanzadas corresponden a una pequeña fracción de las partículas. Para obtener una medida más representativa de la velocidad final del conjunto, se analizó $v_r(r^*)$ durante la expansión. El recuadro interior de la Figura 5.3 muestra $v_r(r^*)$ en función del tiempo. Puede observarse, de acuerdo con lo comentado anteriormente, que la velocidad alcanza un valor de saturación de aproximadamente

$(23 \pm 1) \cdot 10^1$ m/s. Para conocer el régimen en el que se encontraba el gas en este proceso, se comparó la velocidad de saturación anterior con la del sonido c en SF_6 a 310 K y 1 atm, de 140 m/s[30]. Como c disminuye durante la expansión, ya que tanto la temperatura como la densidad disminuyen[31], se puede afirmar que el gas se encontraba en régimen supersónico.

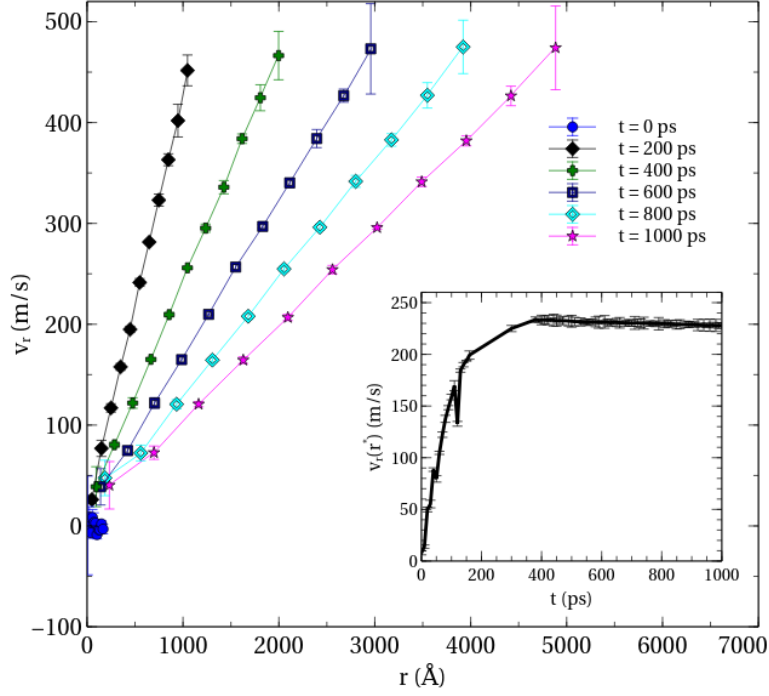


Figura 5.3: v_r en función de r , para distintos instantes desde el inicio de la expansión con $P = 7,2$ atm. El recuadro interior muestra la evolución temporal de $v_r(r^*)$

La definición de temperatura de la sección anterior surge a partir de considerar al sistema con el que se trabaja en equilibrio termodinámico. Aquí, se la emplea para obtener T_r en cada casquete suponiendo que se encuentra cerca del equilibrio y posteriormente se realiza una verificación de esta hipótesis. La Figura 5.4 muestra T_r en función de r , para distintos tiempos desde el comienzo de la expansión con $P = 7,2$ atm. La flecha indica el sentido en el que se mueven las curvas con el tiempo. Las incertezas en los valores de temperatura eran de aproximadamente el 8 % relativo. Puede observarse que para $t = 0$ ps, T_r oscila alrededor de su valor de equilibrio (310 K). La temperatura decae fuertemente en los primeros instantes de la simulación y para tiempos mayores tiende a crecer con el radio. En particular, se observa que las menores temperaturas tienden a producirse cerca del origen. Esto puede entenderse considerando que las partículas que se ubican en el centro de la caja realizan más trabajo de expansión que las más externas. De este modo, ceden más energía interna, lo que se traduce en un descenso mayor de temperatura.

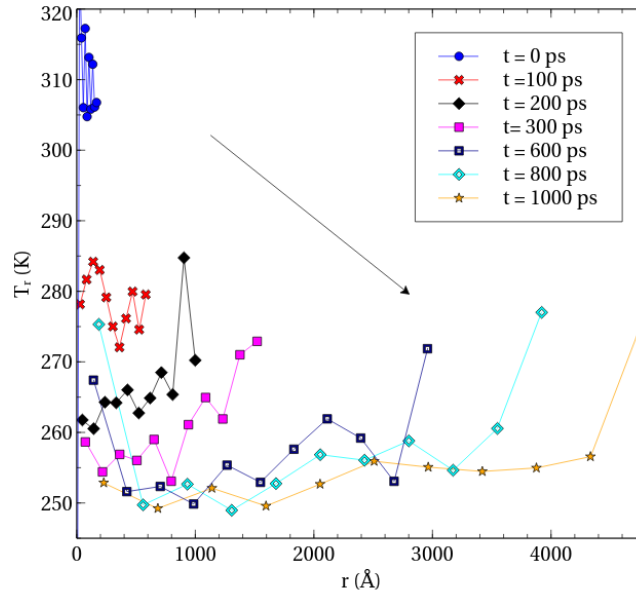


Figura 5.4: T_r en función de la distancia al origen de la región de simulación, para distintos tiempos de expansión con $P = 7,2$ atm. La flecha señala el sentido en el que se mueven las curvas con el tiempo

A diferencia de lo comentado para ρ_r , al variar la presión no se observaron diferencias en la evolución de la temperatura en el origen.

Se hizo una verificación de autoconsistencia de la definición de temperatura empleada. Para esto se realizó un histograma de los módulos de las velocidades de los átomos en las posiciones (casquetes) y tiempos en los que el cambio de temperatura era mayor. Luego, estos histogramas eran comparados con la distribución de Maxwell-Boltzmann a la temperatura calculada para ese instante y posición. En la Figura 5.5 se muestra histogramas obtenidos en posiciones y tiempos específicos para $P = 7,2$ atm junto con la distribución de Maxwell-Boltzmann a la temperatura correspondiente. Como masa para esta distribución se empleó una masa efectiva dada por $\frac{6m_F}{7} + \frac{m_S}{7}$, con m_S la masa del átomo de S. La Figura 5.5a muestra la situación en el instante inicial para un radio de 200 Å. Cuando el sistema se encuentra en equilibrio, existe una clara coincidencia con la distribución de Maxwell-Boltzmann para un gas ideal en equilibrio. Se aclara que dado que originalmente la mayoría de las partículas se encuentran cerca de los bordes de la caja, el histograma en esta posición intermedia contaba solo con velocidades de dos mil átomos. La Figura 5.5b muestra el histograma correspondiente a $t = 100$ ps y radio de 500 Å. Se seleccionó esta posición debido a que mostraba importantes gradientes de temperatura temporales y espaciales, por lo que se esperaba mayores desviaciones del equilibrio. Tal como antes, se observa una coincidencia entre ambas distribuciones. Esto permite afirmar que localmente el sistema se encontraba en equilibrio y justifica la definición de temperatura antes empleada. Este hecho resulta de interés desde un punto de vista operacional, dado que permite el posible estudio de este sistema aplicando las ecuaciones de la fluidodinámica[31]. Si bien estos resultados son

consistentes con la teoría cinética de gases, las colisiones no binarias son el elemento que permite entender la formación de *clusters*, como se muestra posteriormente.

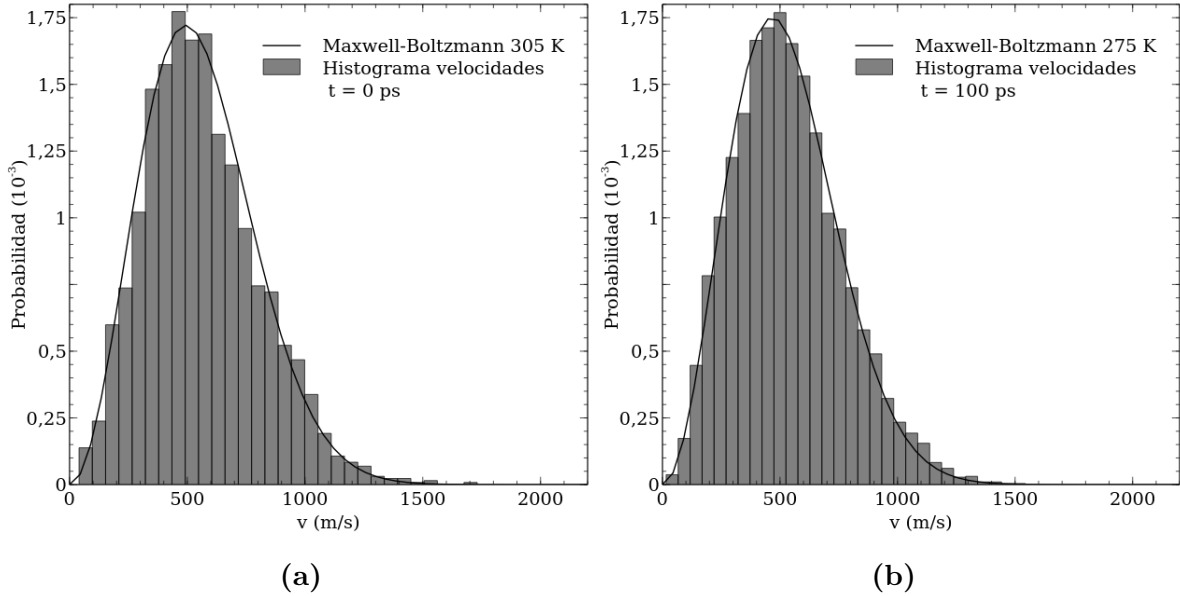


Figura 5.5: Histogramas de los módulos de las velocidades de los átomos con $P = 7,2$ atm en (a) el instante inicial, (b) fuera del equilibrio comparados con la distribución de Maxwell-Boltzmann a la temperatura calculada en esas condiciones

Para el análisis de la formación de *clusters*, primeramente se analizó la proporción total de dímeros y trímeros. Estas proporciones varían en función del tiempo y alcanzan un valor final cuando las interacciones cesan y los conjuntos de partículas viajan libremente. La Figura 5.6 muestra la proporción total de dímeros en función del tiempo para $P = 7,2$ atm. Los puntos representan resultados obtenidos a partir de simulaciones y la línea es su ajuste exponencial. Puede verse que, a medida que transcurre el tiempo, la proporción estudiada disminuye hasta alcanzar un valor final de $0,0053 \pm 0,0004$. Debido a que la distancia media entre átomos de F a la densidad inicial⁴ era de aproximadamente 8 \AA , estadísticamente se tenía una cierta cantidad de átomos a una distancia menor a $2x_{min} = 6,3 \text{ \AA}$. A medida que se produce la expansión, la distancia media es mayor y esta contribución al número de *clusters* disminuye. Finalmente, solo aquellas moléculas que efectivamente encuentran un equilibrio estable formando un *cluster* se mantienen juntas y producen el valor final al que decae la proporción mostrada. El recuadro interior de la misma figura muestra los valores finales de la proporción de dímeros y trímeros, en función de la presión de equilibrio. Puede observarse que la proporción de dímeros crece al aumentar la presión y que la trímeros se mantiene prácticamente nula. Estas observaciones permiten decir que, en el rango de trabajo, la probabilidad de formación de *clusters* de dos moléculas crece con la presión, y que, a una presión dada, es mucho más probable la producción de

⁴Para esta estimación se asoció un volumen esférico a las moléculas

dímeros que de trímeros.

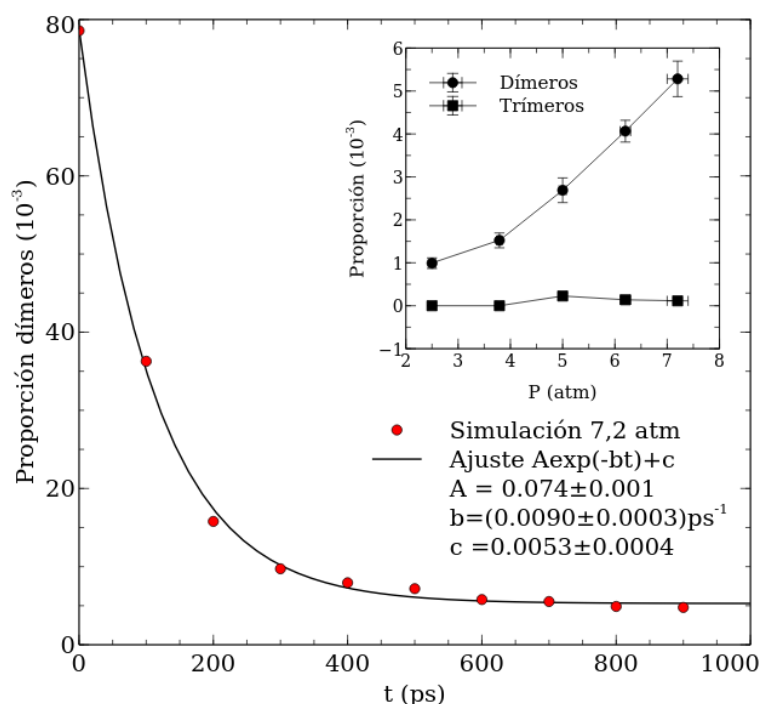


Figura 5.6: Proporción en dímeros en función del tiempo de expansión para $P = 7,2$ atm. La línea es el ajuste exponencial de los puntos obtenidos a partir de simulaciones de DM. El recuadro interior muestra la proporción de dímeros y trímeros final en función de la presión de equilibrio

El comportamiento recién comentado puede entenderse considerando el aumento de la densidad, y de la probabilidad de colisión, con la presión. Cuando dos moléculas se encuentran lo suficientemente cerca, en la región del mínimo del potencial intermolecular, pueden formar un *cluster* estable solo si se produce una colisión con otra molécula que se lleve suficiente energía interna como para estabilizarlo.

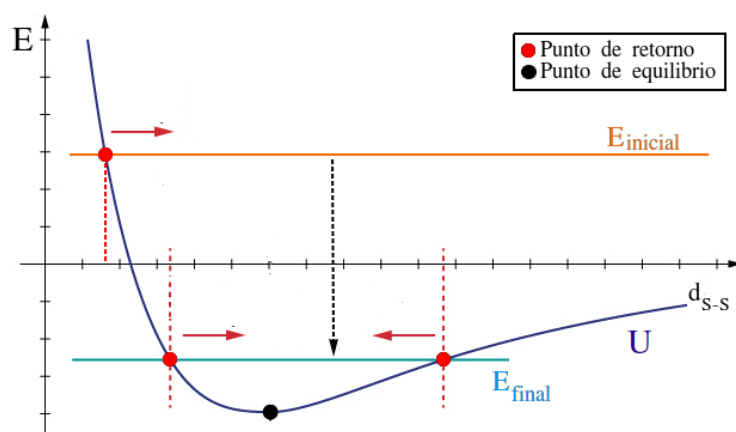


Figura 5.7: Energía en función de d_{s-s} ; esquema de la formación de un dímoro. Se ha señalado el potencial intermolecular con U . La flecha vertical indica la transición al estado ligado de energía E_{final} desde el estado de energía E_{inicial} , producida mediante la colisión con otra partícula

El proceso de formación de un dímero se presenta esquemáticamente en la Figura 5.7. Se muestra una escala de energía E en función de la distancia intermolecular d_{S-S} ; el potencial intermolecular se ha señalado con U . La flecha vertical indica la transición al estado ligado de energía E_{final} desde el estado de energía E_{inicial} , producida mediante la colisión con otra molécula. Al crecer la presión y la densidad, las moléculas experimentan más colisiones, aumentando la probabilidad de que ocurra este proceso.

5.2.2. Sistema de 64000 moléculas

Se realizó una simulación con una densidad de equilibrio de 45 kg/cm^3 a una temperatura de 310 K, correspondiente a una presión de 7,2 atm.

La Figura 5.8 muestra la densidad en función del radio para distintos tiempos. Como en el caso anterior, se ve que inicialmente ρ_r corresponde al valor de equilibrio y para tiempos mayores, hay una disminución con el radio desde el valor en el origen. Debido a que en esta simulación se emplearon más partículas, las curvas que se obtienen son más suaves y las incertezas en los puntos son menores.

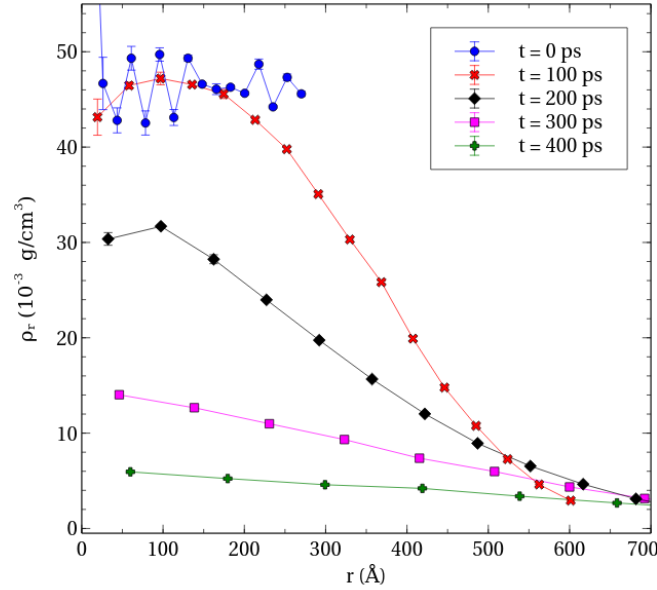


Figura 5.8: Densidad en función de la distancia al origen de la región de simulación, para distintos instantes desde el inicio de la expansión

La Figura 5.9 muestra v_r en función de r para distintos tiempos. De la misma manera que antes, cuando la región de simulación no está expandida la velocidad radial media en cada casquete es aproximadamente nula. Una vez que comienza la expansión, la velocidad crece con el radio y alcanza un valor de saturación. El recuadro interior de la figura muestra $v_r(r^*)$, definido como anteriormente, en función del tiempo. Puede observarse que la velocidad alcanza un valor de saturación de $(221 \pm 3) \text{ m/s}$, coincidente con el determinado en la sección anterior. Nuevamente, el gas se encuentra en régimen

supersónico.

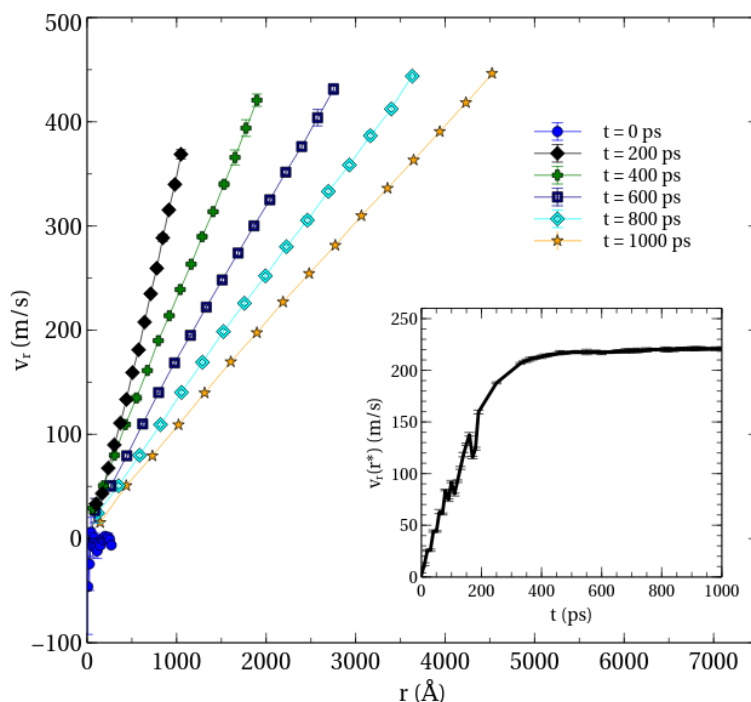


Figura 5.9: v_r en función de la distancia al origen, para distintos tiempos de expansión. El recuadro interior muestra la evolución temporal de $v_r(r^*)$

La Figura 5.10 muestra, para distintos tiempos, la temperatura en función del radio. La flecha indica el sentido en el que se mueven las curvas a medida que pasa el tiempo. No todas las curvas que se muestran han sido referenciadas en la imagen; corresponden a saltos temporales de 100 ps desde $t = 0$ ps a $t = 1000$ ps. Nuevamente se observa un descenso brusco de la temperatura durante los instantes iniciales. Además, para los tiempos mayores, la temperatura crece con el radio y tiende a ser menor cerca del origen. Las incertezas en los valores de temperatura eran de aproximadamente el 4 % relativo. Como se muestra explícitamente más adelante en esta sección, los valores mínimos de temperatura alcanzados no eran distinguibles, dentro de la incerteza, de los correspondientes a las simulaciones con 8 mil moléculas. Se ve que la estabilización de la temperatura es más rápida para los casquetes más externos.

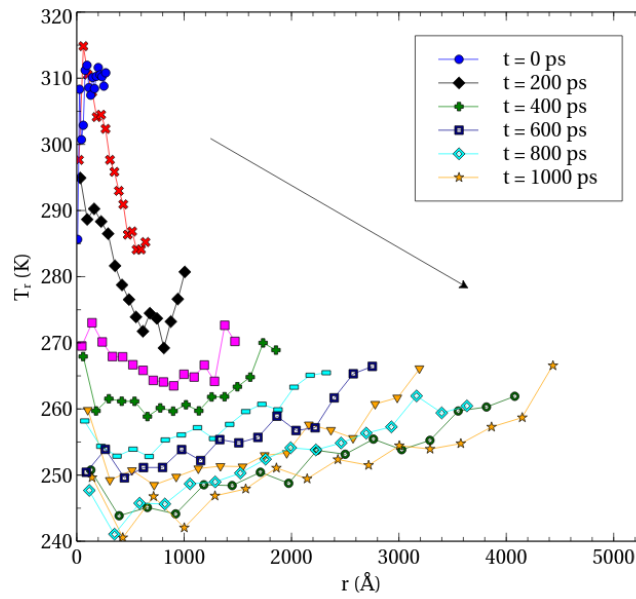


Figura 5.10: T_r en función de r , para distintos instantes desde el inicio de la expansión. La flecha señala el sentido en el que se mueven las curvas con el tiempo. No todas las curvas que se muestran han sido referenciadas; corresponden a saltos temporales de 100 ps desde $t = 0$ ps a $t = 1000$ ps

Se realizó una verificación de autoconsistencia de la definición de temperatura con el mismo método empleado anteriormente. La Figura 5.11a muestra el histograma de velocidades de los átomos en el instante inicial para un radio de 400 Å, junto con la distribución de equilibrio correspondiente. Tal como antes, se observa una coincidencia entre ambas distribuciones. Este histograma se realizó empleando velocidades de ocho mil átomos.

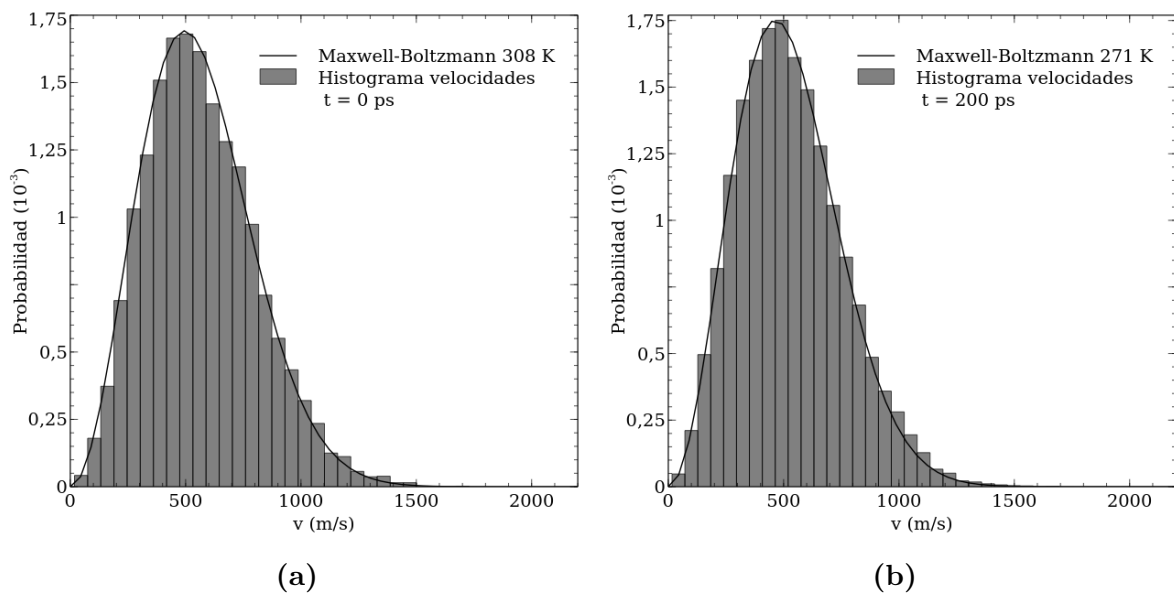


Figura 5.11: Histogramas de velocidades de los átomos en (a) el instante inicial, (b) fuera del equilibrio comparados con la distribución de Maxwell-Boltzmann a la temperatura correspondiente

En la Figura 5.11b se muestra el histograma obtenido para $t = 200$ ps y radio de 600 Å, junto la distribución de Maxwell-Boltzmann a la temperatura correspondiente. Nuevamente, se observa una clara coincidencia que permite justificar la definición de temperatura empleada. En este histograma se emplearon velocidades de 40 mil átomos. La consistencia que los resultados obtenidos muestran en general con la teoría cinética de gases permite afirmar que, en el régimen en el que se trabajó, las colisiones no binarias no tenían un papel principal en la descripción de las propiedades termodinámicas del sistema. Sin embargo, la influencia de estas interacciones es el elemento que permite comprender la formación de *clusters* y su incremento con la presión.

Para comparar adicionalmente el comportamiento del sistema formado por 8 mil y 64 mil moléculas, se analizó el comportamiento de la densidad y la temperatura en el origen durante la expansión. La Figura 5.12 muestra la densidad en el origen en función del tiempo para ambos casos; las presiones y temperaturas de equilibrio eran las mismas. Puede verse que, con el paso del tiempo, las curvas decaen desde un valor máximo hasta anularse. Se observa que cuando N crece, el sistema tarda más en relajarse al valor final. El aumento en el tamaño del sistema produce que los efectos de la expansión tarden más tiempo en propagarse hasta el centro de la caja.

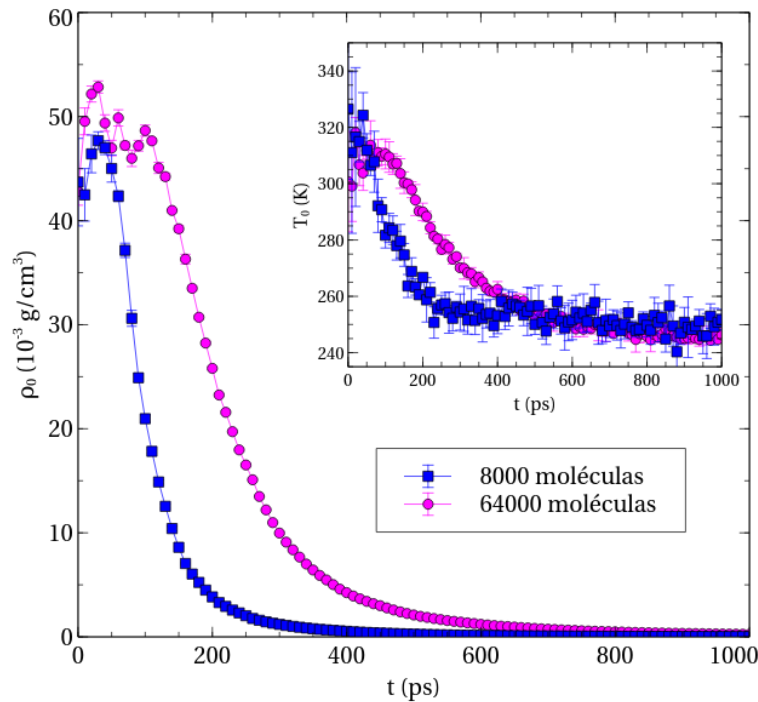


Figura 5.12: Densidad en el origen en función del tiempo para simulaciones con 8 mil y 64 mil moléculas; la presión y temperatura de equilibrio eran idénticas. El recuadro interior muestra la evolución temporal de la temperatura en el origen para los mismos casos

En el recuadro interior de la Figura 5.12 se presenta la temperatura en el origen T_0 en función del tiempo. Se verifica que los valores finales de temperatura alcanzados en ambas simulaciones no eran distinguibles dentro su incerteza, como se había men-

cionado. Respecto de las propiedades estudiadas, el número de partículas solo produce diferencias en la precisión de las determinaciones y en los tiempos de relajación.

En el análisis de la formación de *clusters*, primeramente se estudió la evolución de la proporción total de dímeros. Se vio que esta proporción disminuía exponencialmente con el tiempo y alcanzaban un valor final de $0,0060 \pm 0.0005$, indistinguible del obtenido en las simulaciones con 8 mil moléculas para la misma presión. Con el objetivo de conocer si en alguna región del espacio la formación de *clusters* se encontraba favorecida, se trabajó con las proporciones de dímeros d_r y trímeros t_r en función de r , antes definidas. La Figura 5.13a muestra d_r en función del radio para diferentes instantes desde el inicio de la expansión. Se observa que inicialmente hay una distribución uniforme de dímeros, correspondiente a la situación de equilibrio, y, que para tiempos posteriores, los valores tienden a disminuir con el radio. Como antes, esto puede entenderse a partir del fenómeno de expansión que se lleva a cabo; las partículas más externas de la región de simulación comienzan a alejarse, y, muchas que estaban relativamente cerca, dejan de contabilizarse como *clusters*. Inicialmente, la proporción de dímeros disminuye fuertemente, para, finalmente, alcanzar una distribución estable. Esta distribución está asociada a las moléculas que formaron un estado ligado. Estas observaciones son consistentes con la evolución de la proporción total de dímeros, que muestra un decaimiento exponencial con el tiempo hasta alcanzar un valor estable. Resulta de interés destacar que los mayores valores de d_r se producen cerca del origen, y, por lo tanto, los dímeros tienden a formarse en esa región. Esta tendencia puede explicarse a partir del mecanismo mostrado en la Figura 5.7. En las regiones con mayor densidad, que coinciden con las de menor temperatura, se producen más colisiones y aumenta la probabilidad de formación de *clusters*.

Se vio que la proporción total de trímeros alcanzaba un valor final de $(17 \pm 4) \cdot 10^{-5}$, indistinguible de la obtenida cuando se trabajó con 8 mil moléculas a 7,2 atm, de $(12 \pm 5) \cdot 10^{-5}$. La Figura 5.13b muestra t_r en función del radio para diferentes instantes. Inicialmente (recuadro interior) se observa una distribución uniforme de trímeros, propia del equilibrio. Se observa una distribución final con un número de trímeros mucho menor que el dímeros.

Los resultados obtenidos muestran que los potenciales desarrollados en este trabajo permiten estudiar la dinámica de formación de *clusters* para gases de tipo XF_6 en condiciones fuera del equilibrio.

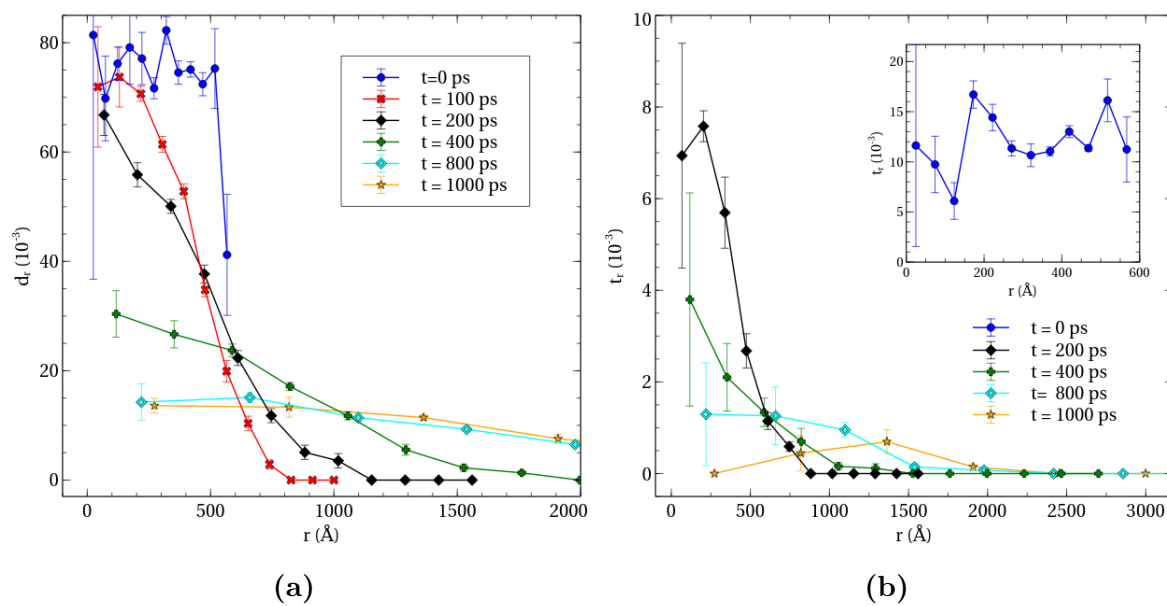


Figura 5.13: (a) d_r , (b) t_r en función de r , para distintos tiempos de expansión. El recuadro interior en (b) muestra t_r en función de r para el instante inicial

Capítulo 6

Conclusiones

En las técnicas láser de separación isotópica molecular, el proceso de formación de *clusters* y la descripción adecuada del estado vibracional de las moléculas tiene importancia fundamental. Por esto, se buscó estudiar el comportamiento de un sistema de moléculas interactuantes de XF_6 , del tipo empleado en los procesos de separación molecular.

En primer lugar, se presentaron las características estructurales de la molécula de XF_6 que era el constituyente elemental del sistema. Posteriormente, se justificó un abordaje desde la mecánica clásica, definiendo potenciales efectivos para las interacciones entre partículas. A partir de la observación de que en general se utilizan modelos rígidos para esta molécula y dada la necesidad de describir adecuadamente el estado vibracional de la misma, se propuso un mejor potencial intramolecular que el encontrado en la bibliografía.

El potencial propuesto se ajustó a partir de las frecuencias de vibración experimentales de moléculas del tipo XF_6 (SF_6 y UF_6). Posteriormente, se realizaron simulaciones de dinámica molecular para hacer una verificación de autoconsistencia del potencial derivado.

El modelo desarrollado hasta este punto se validó mediante el cálculo de propiedades termodinámicas y de coeficientes de transporte para SF_6 . Los resultados se compararon con los obtenidos a partir del modelo de Olivet [9] y con datos experimentales. Se obtuvieron resultados más satisfactorios que los del modelo flexible de Olivet, y, a diferencia de este, se representaron adecuadamente las vibraciones internas de las moléculas. El potencial presentado en este trabajo permite, por lo tanto, la predicción de propiedades en situaciones más generales que las de ajuste.

Una vez evaluada la capacidad del modelo propuesto para predecir resultados experimentales, se lo utilizó para estudiar el comportamiento del sistema durante una expansión libre. Primeramente, se hizo una descripción del proceso de expansión libre y del cálculo de propiedades fuera del equilibrio. Se trabajó con sistemas formados por

8 mil y 64 mil moléculas de SF_6 . Se vio que 8 mil moléculas alcanzaban para describir el comportamiento del sistema; las diferencias de tamaño solo produjeron cambios en la incerteza de las determinaciones y en los tiempos de relajación de las propiedades. Se vio que la densidad en función del radio decaía desde el origen para distintos tiempos. La posición del máximo de la distribución espacial de las partículas crecía linealmente para tiempos largos, lo que era consistente con un proceso de expansión. El módulo de la velocidad radial de las partículas saturaba en valores que correspondían a regímenes supersónicos. La temperatura en función del radio decaía fuertemente en los primeros instantes de la simulación y los menores valores se producían cerca del origen. Se comparó la distribución de velocidades con la esperada según la teoría cinética de gases y se vio que el sistema se encontraba cerca del equilibrio localmente. Si bien la teoría cinética de gases no incluye la formación de *clusters*, los resultados obtenidos para las distribuciones de velocidades coincidían con los esperados a partir de esta teoría.

Finalmente se analizó la proporción de dímeros y trímeros en función del radio y el tiempo de expansión. Se encontró que, al final de la expansión, sobrevive una proporción estable de *clusters*, que aumenta con la presión. A partir de la observación de la proporción de *clusters* en función del radio, se vio que estos tendían a formarse en las regiones con menor temperatura y mayor densidad.

El potencial desarrollado en este trabajo permite el estudio de la dinámica de la formación de *clusters* en condiciones fuera del equilibrio en gases del tipo XF_6 . Estos estudios con dinámica molecular pueden ser de utilidad para el desarrollo de un modelo de la evolución temporal de las proporciones de los distintos tipos de *clusters*.

Bibliografía

- [1] de Groot, P. A. Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques Volume II. Elsevier, 2009. [1](#)
- [2] Parvin, P., Sajad, B., Silakhori, K., Hooshvar, M., Zamanipour, Z. Molecular laser isotope separation versus atomic vapor laser isotope separation. *Progress in Nuclear Energy*, **44**, 331, 2004. [1](#), [2](#)
- [3] Housecroft, C., Sharpe, A. G. Inorganic Chemistry. Pearson, 2012. [6](#)
- [4] Huang, K. Statistical Mechanics. John Wiley & Sons, 1987. [8](#), [13](#)
- [5] Rapaport, D. C. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge University Press, 2004. [8](#), [9](#), [14](#), [15](#), [16](#), [29](#)
- [6] Pawley, G. S. Molecular dynamics simulation of the plastic phase; a model for SF₆. *Mol. Phys.*, **43**, 1321, 1981. [9](#)
- [7] NWChem. NWChem Documentation. NWChem, 2018. [9](#)
- [8] Dunning, H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007, 1989. [9](#)
- [9] Olivet, A., Vega, L. F. Optimized molecular force field for sulfur hexafluoride simulations. *The Journal of Chemical Physics*, **126**, 144502, 2007. [xii](#), [xii](#), [xv](#), [xv](#), [xv](#), [11](#), [12](#), [21](#), [22](#), [30](#), [31](#), [32](#), [33](#), [34](#), [51](#)
- [10] Ranganathan, S., Nakai, K., Schonbach, C. Encyclopedia of Bioinformatics and Computational Biology. Elsevier, 2018. [14](#)
- [11] Kubo, R. Statistical Mechanics: An Advanced Course with Problems and Solutions. North-Holland Personal Library, 1965. [15](#), [16](#)
- [12] Thompson, A. P., Plimpton, S. J., Mattson, W. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *The Journal of Chemical Physics*, **131**, 154107, 2009. [15](#)

- [13] Sandia National Laboratories. LAMMPS Users Manual. Sandia Corporation, 2018. [16](#), [36](#)
- [14] Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, **52**, 255, 1984. [17](#)
- [15] Kaxiras, E. Atomic and Electronic Structure of Solids. Cambridge University Press, 2003. [19](#)
- [16] Galassi, M., Davies, J., Theiler, J., Gough, B., Jungman, G., Alken, P., *et al.* GNU Scientific Library Reference Manual. Network Theory Ltd, 2009. [21](#)
- [17] Maros, I. Computational Techniques of the Simplex Method. Springer, 2003. [21](#)
- [18] Wagner, N. L., Wüest, A., Christov, I. P., Popmintchev, T., Zhou, X., Murnane, M., *et al.* Monitoring molecular dynamics using coherent electrons from high harmonic generation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **103**, 13279, 2006. [xv](#), [21](#), [22](#)
- [19] DeWitt, R. Uranium hexafluoride: A survey of the physico-chemical properties. *Goodyear Atomic Corporation*, 1960. [xv](#), [21](#), [23](#)
- [20] Pernaa, J., Aksela, M., Pearl, S. Introduction to Molecular Modeling in Chemistry Education. Edumendo Publishing, 2017. [21](#)
- [21] Kardar, M. Statistical Physics of Fields. Cambridge University Press, 2007. [23](#)
- [22] Camiola, V. D., Tozzini, V. Collective mode mining from molecular dynamics simulations: A comparative approach. *International Journal of Computational Methods*, **15**, 1850108, 2018. [23](#), [25](#)
- [23] Brigham, E. O. The Fast Fourier Transform and Its Applications. Springer, 2003. [24](#)
- [24] Sears, F. W., Salinger, G. Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística. Editorial Reverté, 1978. [28](#)
- [25] Funke, M., Kleinrahm, R., Wagner, W. Measurement and correlation of the (p, ρ, t) relation of sulphur hexafluoride (SF_6). i. the homogeneous gas and liquid region in the temperature range from 225 K to 340 K at pressures up to 12 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, **34**, 717, 2002. [xv](#), [30](#)
- [26] Chase, M. NIST-JANAF thermochemical tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 1985. [xii](#), [31](#), [32](#)

-
- [27] Behringer, H., Pleimling, M., Huller, A. Finite-size behaviour of the microcanonical specific heat. *Journal of Physics A*, **38**, 973, 2005. [31](#)
- [28] Beroual, A., Haddad, M. Recent advances in the quest for a new insulation gas with a low impact on the environment to replace sulfur hexafluoride (SF_6) gas in high-voltage power network applications. *MDPI Journal Energies*, **10**, 1216, 2017. [31](#)
- [29] Boushehri, A., Bzowski, J., Kestin, J., Mason, E. A. Equilibrium and transport properties of eleven polyatomic gases at low density. *J. Phys. Chem.*, **16**, 445, 1987. [xii](#), [xv](#), [32](#), [33](#), [34](#)
- [30] Koch, D. Cahier technique no. 188 SF_6 properties, and use in MV and HV switchgear. Schneider Electric, 2003. [40](#)
- [31] Kundu, P. K., Cohen, I. Fluid Mechanics. Elsevier, 2008. [40](#), [41](#)

Agradecimientos

Agradezco al Instituto Balseiro y a la Comisión Nacional de Energía Atómica por las oportunidades brindadas. A lo largo de estos dos años y medio no solo llevé al máximo mis potencialidades intelectuales, desarrollé diversas capacidades que me han forjado como persona. Destaco la calidad académica de los profesores del instituto y su disposición a colaborar en cualquier tema académico o personal. En particular, en este sentido, quiero mencionar a Alex Fainstein, a Javier Curiale y a Néstor Haberkorn. También quiero destacar a mi director, Javier Fuhr, por su enorme dedicación, capacidad y apoyo en todo sentido.

Quisiera aprovechar para destacar a todos los amigos que aquí hice, una segunda familia que facilitó mucho el paso por el instituto y que ojalá perdure. A Lucas Berardini por los dos años como compañeros de cuarto. Al Gran Valentino Del Pesco, excelente Ingeniero Nuclear y mejor persona (en un año aprox deberíamos estar viendo a Iron Maiden). A Ezequiel “el shipi” Giulio por sus consejos en tantos temas; en un par de años dando reactores.

También quiero agradecer a mi novia Victoria Batellino, primera física médica de Salta, por su completo apoyo en todo sentido en cada una de mis decisiones. Me ayudas a entender muchas cosas importantes y me divierto contigo.

Finalmente, a mis padres Rodolfo y Nilda, y a mi hermana, Antonella. Por su apoyo en cualquier tipo de empresa que me proponga. Por enseñarme con el ejemplo el valor del esfuerzo y de actuar correctamente.

